



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**PŘÍPRAVA ELEKTROD LI-S BATERIÍ S POUŽITÍM
INVERZNĚ VULKANIZOVANÉ SÍRY**

PREPARATION OF ELECTRODES OF LI-S BATTERIES USING INVERSELY VULCANIZED SULFUR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Trochta

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2021

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: David Trochta

ID: 199998

Ročník: 3

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Příprava elektrod Li-S baterií s použitím inverzně vulkanizované síry

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Vytvořte teoretický úvod do problematiky použití inverzně vulkanizované síry v Li-S bateriích, sepište rešerši z vědeckých článků na toto téma. Popište princip fungování Li-ion a Li-S baterií, popište princip inverzní vulkanizace síry a postup přípravy. Popište metody charakterizace, které budete používat ve své práci. Připravte vzorek inverzně vulkanizované síry zadaných vlastností, vytvořte z něj elektrodu a otestujte v elektrochemické cele.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 29.1.2021

Termín odevzdání: 3.6.2021

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Práce se zabývá studiem lithno-sírových baterií, které jsou perspektivní z hlediska jejich vysoké teoretické kapacity a nízkého ekologického dopadu. Místo elementární síry, která je nejčastějším elektroaktivním materiálem kladné elektrody, byla použita inverzně vulkanizovaná síra s amorfni strukturou, jejíž postup přípravy byl během práce vylepšen a optimalizován. Byla syntetizována série vzorků inverzně vulkanizované síry s různým poměrem vstupních prekurzorů. K ověření amorfni povahy materiálu byla použita rentgenová difrakce, čímž byla zároveň vyloučena přítomnost krystalické síry. V práci jsou také prezentovány výsledky Ramanovy spektroskopie, pomocí které byla poprvé prezentována možnost použít tuto metodu pro určení množstevních poměrů vstupních prekurzorů. Vybrané vzorky byly dále podrobeny testu rozpustnosti v procesních rozpouštědlech. Na základě získaných poznatků byly připraveny elektrody pro elektrochemické články (Li-S baterie). Homogenita distribuce elektroaktivního materiálu na elektrodě byla zkoumána pomocí prvkové mapy technikou EDS. Elektrochemická charakterizace vybraných vzorků elektrod s inverzně vulkanizovanou sírou byla provedena pomocí metod cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a galvanostatického cyklování s potenciálovým limitem.

Klíčová slova

Li-S baterie, inverzní vulkanizace, inverzně vulkanizovaná síra, elektrochemie, rentgenová difrakce, cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie, galvanostatické cyklování

Abstract

This work focuses on research of lithium-sulfur batteries, which are a promising battery type due to their theoretically high capacity and low environmental impact. Steering away from the commonly used elementary sulfur as the electroactive material of the cathode, inversely vulcanized sulfur with amorphous structure was utilized instead, while the manufacturing process of which was improved and optimized during the research. A series of samples of inversely vulcanized sulfur was synthesised, each containing a different ratio of the input precursors. X-ray diffraction was used to verify the amorphous structure of the material, which simultaneously also ruled out the presence of crystalline sulfur. Additionally, this work presents the results of Raman spectroscopy. At the same time, the possibility of utilization of Raman spectroscopy to identify the exact quantitative ratios of the used precursors was presented for the first time. Specific samples were also handpicked to undertake a dissolution test involving procedural solvents. Electrodes for electrochemical cells (Li-S battery) were manufactured based upon the knowledge gathered. The distribution homogeneity of the electroactive material of the electrode was observed through creation of an elemental map using the EDS technique. Electrochemical characterization of the selected inversely vulcanized sulfur electrode samples was measured using various methods: cyclical voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic cycling with potential limitation.

Keywords

Li-S battery, inverse vulcanization, inversely vulcanized sulfur, electrochemistry. X-ray diffraction, cyclical voltammetry, impedance spectroscopy, galvanostatic cycling

Bibliografická citace

TROCHTA, David. *Příprava elektrod Li-S baterií s použitím inverzně vulkanizované síry*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131368>. Semestrální práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>David Trochta</i>
VUT ID studenta:	<i>199998</i>
Typ práce:	<i>Bakalářská práce</i>
Akademický rok:	<i>2020/21</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Příprava elektrod Li-S baterií s použitím inverzně vulkanizované síry</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 3. června 2020

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce Ing. Ondřeji Čechovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne: 3. června 2020

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	12
ÚVOD	13
1. LI-S BATERIE	14
1.1 PRINCIP ČINNOSTI LI-S BATERIE.....	15
2. LI-ION BATERIE.....	16
2.1 PRINCIP ČINNOSTI LI-ION BATERIE	16
3. POROVNÁNÍ LI-S A LI-ION BATERÍ.....	18
4. INVERZNÍ VULKANIZACE	20
4.1 POPIS PROCESU INVERZNÍ VULKANIZACE	20
4.2 VLASTNOSTI A STRUKTURA INVERZNĚ VULKANIZOVANÉ SÍRY	21
4.3 INVERZNÍ VULKANIZACE PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH	22
4.3.1 <i>Inverzní vulkanizace při nízkých teplotách s DIB.....</i>	<i>22</i>
5. MĚŘICÍ METODY.....	24
5.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	24
5.2 CYKlická VOLTAMETRIE (CV).....	25
5.3 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ S POTENCIÁLOVÝM OMEZENÍM (GCPL)	26
5.4 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)	27
5.5 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	28
6. PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS.....	29
6.1 ČIŠTĚNÍ SÍŤOVADLA DIB.....	30
6.2 POSTUP PŘÍPRAVY IVS-R	32
6.3 POSTUP PŘÍPRAVY IVS-24.....	33
7. PŘÍPRAVA ELEKTROD	34
7.1 POSTUP PŘÍPRAVY ELEKTRODOVÉ PASTY	34
8. SESTAVENÍ ELEKTROCHEMICKÉ CELY	36
9. POPIS MĚŘENÍ.....	37
9.1 POSLOUPNOST MĚŘENÍ	37
9.2 PARAMETRY MĚŘENÍ.....	37
10. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	38
10.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE IVS	38
10.2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE IVS	39
10.3 ROZPUSTNOST IVS V PROCESNÍCH ROZPOUŠTĚDLECH	41
10.3.1 <i>Rozpustnost v NMP</i>	<i>48</i>
10.4 SNÍMKY ZE SEM.....	49

10.5	CHARAKTERIZACE ELEKTRODOVÉHO MATERIÁLU	50
10.5.1	<i>S:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)</i>	50
10.5.2	<i>IVS-R:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)</i>	55
10.5.3	<i>IVS-24:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)</i>	60
10.5.4	<i>Porovnání výsledku</i>	65
11.	ZÁVĚR	70
12.	LITERATURA	72
	SEZNAM ZKRATEK	75

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Princip nabíjení a vybíjení Li-S článku [4].	15
1.2	Změny polysulfidů v průběhu nabíjení a vybíjení [4].	15
2.1	Princip nabíjení a vybíjení Li-ion článku [9].	17
3.1	Porovnání vybíjecích křivek Li-S a Li-ion baterií [10].	18
4.1	Mikrostruktura při různých poměrech vstupních prekurzorů S a DIB [4].	21
5.1	Difrakce rentgenového záření na dvojité vrstvě [13].	24
5.2	Uspořádání stanoviště pro měření pomocí rentgenové difrakce [17].	25
5.3	Znázornění jednotlivých fyzikálních jevů, které mohou nastat po buzení laserovým paprskem [20].	28
6.1	Aparatura pro přípravu IVS.	29
6.2	Průběh čištění DIBu pomocí NaOH.	30
6.3	Ramanova spektra originálního a čištěného DIBu v porovnání se spektrem TBC.	31
6.4	Vzorky IVS-R s obsahem síry postupně zleva 70, 60 a 50 hm. %.	32
6.5	Vzorky IVS-24 s obsahem síry postupně zleva 70, 60 a 50 hm. %.	33
6.6	Růst krystalů v hrdlu zkumavky způsobený vypařováním směsi.	33
7.1	Vzorek IVS-R (nalevo) a IVS-24 (napravo) s poměrem S:DIB 70:30 hm. % po mletí ve vibračním mlýnu.	34
7.2	Elektrodová pasta nanosená na hliníkové fólii a následně vyseknuté a zalisované elektrody o průměru 18 mm.	35
8.1	Elektrochemická cela EL-CELL ECC-Ref.	36
10.1	Difraktogramy XRD pro jednotlivé vzorky IVS společně s difraktogramem elementární síry.	38
10.2	Vzorky IVS-R (nalevo) a IVS-24 (napravo) pro Ramanovu spektroskopii.	39
10.3	Ramanova spektra vzorků IVS-R s obsahem síry 70, 60 a 50 hm. % společně se spektry elementární síry a DIBu.	40
10.4	Ramanova spektra vzorků IVS-24 s obsahem síry 70 a 60 hm. % společně se spektry elementární síry a DIBu.	40
10.5	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %) po 5 minutách.	42
10.6	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %) po 14 dnech.	42
10.7	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách.	43
10.8	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 dnech.	43
10.9	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %) po 5 minutách.	44
10.10	Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %) po 14 dnech.	44
10.11	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %) po 5 minutách.	45
10.12	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %) po 14 dnech.	45
10.13	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách.	46
10.14	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 minutách.	46
10.15	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách.	47
10.16	Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 minutách.	47
10.17	Nalevo: rozpuštěná IVS-R v NMP za pokojové a za teploty 70 °C. Napravo: rozpuštěná IVS-24 v NMP za pokojové teploty a za teploty 70 °C.	48
10.18	Snímky elektrod s IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %). Napravo: prvková mapa elektrody po planetárním mlýnu. Nalevo: prvková mapa elektrody po planetárním mlýnu + magnetické míchače.	49
10.19	Voltamogram vzorku S:Super P:CMC.	50
10.20	Průběh galvanostatického cyklování vzorku S:Super P:CMC.	51
10.21	Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku S:Super P:CMC.	52

10.22	Průběh EIS po sestavení článku a průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek S:Super P:CMC.	53
10.23	Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek S:Super P:CMC.	54
10.24	Průběhy EIS vzorku S:Super P:CMC po 10 a po 60 cyklech.	54
10.25	Voltamogram vzorku IVS-R:Super P:CMC.	55
10.26	Průběh galvanostatického cyklování vzorku IVS-R:Super P:CMC.	56
10.27	Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku IVS-R:Super P:CMC.	57
10.28	Průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.	58
10.29	Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.	59
10.30	Průběhy EIS vzorku IVS-R:Super P:CMC po 10 a po 70 cyklech.	59
10.31	Voltamogram vzorku IVS-24:Super P:CMC.	60
10.32	Průběh galvanostatického cyklování vzorku IVS-24:Super P:CMC.	61
10.33	Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku IVS-24:Super P:CMC.	62
10.34	Průběh EIS po sestavení článku a průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.	63
10.35	Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.	64
10.36	Průběhy EIS vzorku IVS-24:Super P:CMC po 10 a po 70 cyklech.	64
10.37	Porovnání voltamogramů zkoumaných vzorků.	65
10.38	Porovnání výsledků galvanostatického cyklování zkoumaných vzorků.	67
10.39	Porovnání druhého a posledního vybíjecího cyklu zkoumaných vzorků.	68
10.40	Závislost parametru R_e na cyklech pro jednotlivé zkoumané vzorky.	69

SEZNAM TABULEK

2.1	Spotřeba materiálu pro Li-ion baterie v roce 2018 [7].	16
2.2	Přehled materiálů pro katodu Li-ion baterií a jejich vlastnosti [8].	17
2.3	Přehled materiálů pro anodu Li-ion baterií a jejich vlastnosti [8].	17
3.1	Porovnání technických parametrů Li-S a Li-ion baterií [10].	18
3.2	Vývoj ceny základních materiálů pro výrobu baterií [10].	19
3.3	Porovnání Li-S a Li-ion baterií v elektromobilitě [10].	19
4.1	Výsledky syntéz IVS při nízkých teplotách se síťovadlem DIB [15].	22
10.1	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %).	42
10.2	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %).	43
10.3	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %).	44
10.4	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %).	45
10.5	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %).	46
10.6	Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 50:50 hm. %).	47
10.7	Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek S:Super P:CMC.	52
10.8	Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.	57
10.9	Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.	62
10.10	Hmotnosti porovnávaných elektrod a hmotnost jejich aktivního materiálu.	65
10.11	Porovnání kapacit zkoumaných vzorků během cyklování.	67
10.12	Závislost odporu elektrolytu (Re) jednotlivých vzorků na cyklech.	69

ÚVOD

V současnosti můžeme pozorovat rostoucí trend přenosných elektronických zařízení. Ať už se jedná např. o mobilní telefony, nebo nové modely elektromobilů, začíná se projevovat potřeba nových baterií, které budou schopny pokrýt rostoucí potřeby moderní doby.

S ohledem na současný stav a na předpokládaný růst poptávky možností použití baterií je zřejmé, že je potřeba se této oblasti intenzivně věnovat a to ve více směrech zároveň. Jeden z možných směrů je zdokonalování jejich technických parametry – zvýšení kapacity a prodloužení životnosti. Další možný směr je udržitelnost výroby. Některé prvky (např. kobalt) jsou potencionálně nedostatkové a drahé zboží. Musíme brát také ohled na způsob těžby používaných materiálů a jejich následné zpracování. Další faktory spojené s ekologií jsou technologický proces výroby a nakonec samotná likvidace (recyklace) již použitých baterií. Další avšak ne poslední aspekt je výsledná cena komerčně prodávané baterie.

Východiskem by mohla být baterie s kombinací lithia a síry (Li-S). S jejím prvním konceptem se můžeme setkat v roce 1962, ale z důvodu nedostatečného technického zázemí byl jejich výzkum přerušen. V 2007 a 2009 se na ně znovu upřel zrak vědců po celém světě, především díky novým technickým a technologickým možnostem. Díky její teoretické hustotě energie, která dosahuje až 2600 Wh/kg značně převyšuje současné nejrozšířenější lithno-iontové (Li-ion) baterie s teoretickou hustotou energie přibližně 600 Wh/kg. Díky jejich nízké hmotnosti by našly využití především v leteckém a vesmírném průmyslu [1; 2].

V této práci se budeme věnovat problematice přípravy inverzně vulkanizované síry metodou nazývanou inverzní vulkanizace. Pomocí této metody je možné získat síru v amorfní formě, která by mohla být pro využití v Li-S bateriích vhodnější, než síra krystalická. Následně budeme syntetizované materiály zkoumat a provedeme na nich sérii experimentů. Zajímat se budeme především o jejich krystalografickou strukturu, chemické složení a rozpustnost v různých procesních rozpouštědlech. Z vhodných vzorků inverzně vulkanizované síry následně vytvoříme elektrody a jejich vlastnosti otestujeme v elektrochemické cele za pomoci cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a galvanostatického cyklování.

1. LI-S BATERIE

První zmínky o Li-S bateriích se datují do roku 1962, ale díky nedostatečnému technologickému zázemí bylo od jejich výzkumu a vývoje upuštěno. Do hledáček a oblasti zájmů vědců se znova dostávají v roce 2009. Tento zvrat způsobily nové technologické možnosti a vhodnější materiály. Konkrétně se jednalo o objev vysoce uspořádaného, nanostrukturovaného a mezoporézního uhlíku (CMK-3). Od roku 2009 do roku 2020 bylo napsáno 5260 vědeckých prací, které se věnovaly různým oblastem výzkumu Li-S baterií [1].

Li-S baterie je nadějný kandidát pro další generaci systémů pro ukládání elektrické energie. Do popředí se dostala zejména díky její teoretické vysoké hustotě energie (až 2600 Wh/kg) a nízké ceně. V praxi zatím bylo dosaženo hodnot až 600 Wh/kg. Jedná se tzv. sekundární baterii, tedy s možností dobíjení. Napětí prvního plata dosahuje obvykle hodnot 2,3 V a napětí druhého plata pak 2,1 V. Baterie se považuje za vybitou při napětí 1,7 V [3].

Její teoretická vysoká hustota energie pramení z kombinace lithia a síry. Katoda, která je vyrobena ze síry má nábojovou hustotu 1675 Ah/kg. Pro anodu z kovového lithia se udávají hodnoty 3860 Ah/kg [1]. Síra obsažená v katodě má ale i další výhody. Zejména se jedná o její nízkou cenu, protože síra je hojně zastoupená v zemské kůře a také vzniká jako vedlejší produkt při rafinaci ropy [4].

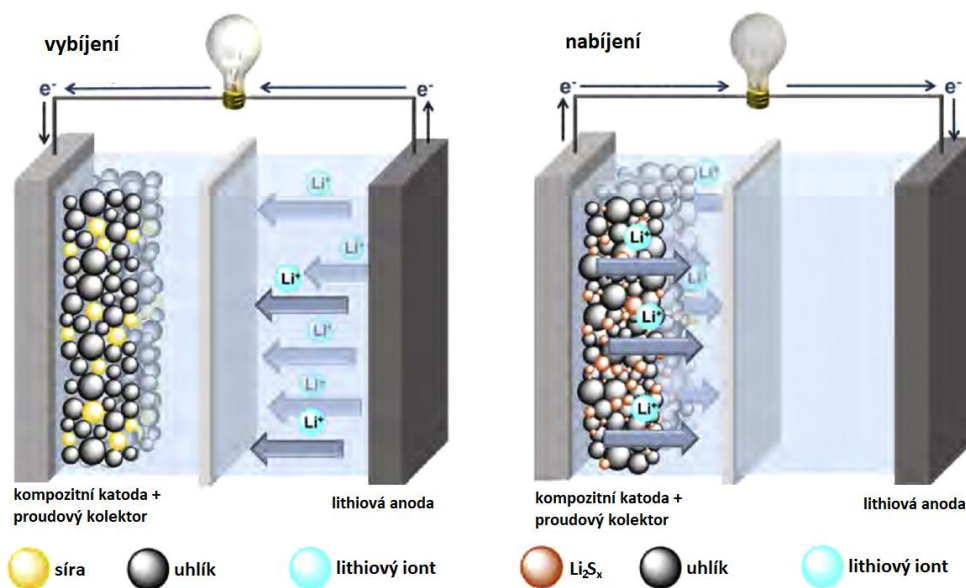
I přes veškeré pozitivní vlastnosti síry se stále nedaří vyrobit článek, který by byl optimální z hlediska technických parametrů a dokázal by tak nahradit současné Li-ion baterie. Problém Li-S baterií by se obecně dal rozdělit do tří skupin. První problém je nízká elektrická vodivost samotné síry a také jejich produktů (např. Li_2S). Druhý důvod je migrace vyšších polysulfidů přes separátor a jejich reakce s lithiovou anodou (tzv. sulfur shuttle effect). Tyto polysulfidy poté snižují efektivní plochu anody a přispívají tak ke snížení vodivosti. Poslední z vážnějších důvodů je praskání a rozměňování elektrody díky tepelné roztažnosti. Při vzájemné konverzi S_8 a Li_2S se objem elektrody změní až o 79%. Za zmínku stojí také říci, že grafit přidávaný do katody snižuje teoretickou maximální hustotu energie článku [1].

V současné době vyrábí Li-S baterie pro komerční využití např. firma Oxis energy, která nabízí Li-S baterie ve více variantách. Jejich baterie dosahují nominálního napětí 2,1 V, hustoty energie přes 400 Wh/kg a životnost až 100 cyklů. Jako typické aplikace firma uvádí letecký průmysl a to z důvodu nízké hmotnosti Li-S baterií. Cenu ovšem na jejich stránkách neuvádí. [5].

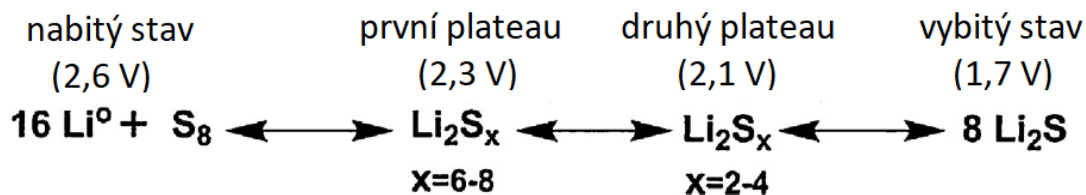
1.1 Princip činnosti Li-S baterie

Klasický Li-S článek má stejné vnitřní uspořádání, jako běžné baterie. V pouzdru, které chrání vnitřní komponenty před mechanickým poškozením a oxidací, se nachází katoda (z kompozitu síry a uhlíku), anoda (z kovového lithia) a separátor, který je odděluje a zamezuje jejich zkratu. Separátor je napuštěn elektrolytem (obvykle lithiovou solí rozpustnou v organických rozpouštědlech). Právě díky vhodně zvolenému elektrolytu se mohou lithné ionty pohybovat mezi anodou a katodou. V budoucích komerčně vyráběných bateriích bychom se mohli setkat i s ochrannými prvky [4].

Samotný vnitřní mechanismus nabíjení a vybíjení je naznačen na obrázku 1.1. Z obrázku je patrné, že jakmile začnou elektrony protékat vnějším obvodem, tak se zároveň začnou uvolňovat lithiové ionty. Tyto lithiové ionty pak difundují skrz separátor pomocí elektrolytu a zachycují se na katodě. Na katodě vzniká reakce síry, lithiových iontů a elektronů. Z původní (ať už cyklické, nebo polymerní) síry se stává Li_2S_x . Detail změny je znázorněn na obrázku 1.2. Při nabíjení je celý proces opačný – Li_2S_x se změní zpět na síru a lithiové ionty s elektrony se vrací zpět k anodě [4].



Obrázek 1.1 Princip nabíjení a vybíjení Li-S článku [4].



Obrázek 1.2 Změny polysulfidů v průběhu nabíjení a vybíjení [4].

2. LI-ION BATERIE

V současné době nejrozšířenější baterie mají kořeny již v roce 1912, kdy se prováděly první experimenty. Další výzkum probíhal v letech 1970 až 1980 pod taktovkou Goodenougha a jeho kolegů. Na základě jejich poznatků byl v roce 1985 zkonstruován prototyp a první komerčně prodávané baterie od firmy Sony se na trh dostaly v roce 1991. Od té doby pomalu ovládly téměř celý trh. V roce 2012 se prodalo téměř 660 milionů Li-ion baterií typu 18650. Jejich popularitu podporuje i příznivý vývoje ceny. V roce 2011 stálo uložení 1 kWh energie přibližně 920 \$, zatímco v roce 2019 se za 1 kWh zaplatilo 156 \$ [6].

Tabulka 2.1 Spotřeba materiálu pro Li-ion baterie v roce 2018 [7].

materiál	spotřeba [t]
grafit	170 000
lithium	150 000
nikl	82 000
kobalt	58 000

Komerčně prodávané baterie dosahují hustoty energie až 265 Wh/kg. Maximální teoretická hustota energie však činí 400 Wh/kg. Nominální výstupní napětí je dané normou, která určuje 3,6 V. V Americe je tato hodnota 3,7 V. Životnost se udává 400 - 1200 cyklů (záleží na použitých materiálech a zacházení s baterií během jejího života). Mezi další výhody oproti starším typům baterií patří např. téměř žádné samovybíjení, absence paměťového efektu a také fakt, že není potřeba ji formátovat. Nevýhody jsou pak stárnutí baterie (ztráta maximální kapacity), nebezpečí vzplanutí a výbuchu při nesprávném zacházení, úplné vybití potažmo následné ožívování a obtížná recyklace. Z důvodu citlivosti baterie je součástí podpůrná elektronika, která kontroluje vybíjecí a nabíjecí proudy, zajišťuje ochranu před zkratem a celkově se snaží prodloužit životnost baterie. Elektronika však může akumulátor také znehodnotit při skladování, protože jej sama může vybit pod kritickou mez [6; 8].

Li-ion baterie najdou využití v široké škále aplikací. Můžeme je nalézt ve spotřební elektronice, mobilních telefonech, tabletech atd. Současně se však využívají v elektromobilech a postupně získávají popularitu ve vojenském a leteckém průmyslu [9].

2.1 Princip činnosti Li-ion baterie

Li-ion článek má 3 hlavní komponenty. Jedná se o kladnou a zápornou elektrodu oddělené separátorem s elektrolytem. Anoda je obvykle z uhlíku (grafitu), dříve z ropného koksu. Katoda se pak vyrábí z různých materiálů např. LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 a další. Zvolený materiál katody i anody má významný vliv na vlastnosti baterie. Jako elektrolyt

se pak používá lithiová sůl v organickém rozpouštědle. V tzv. battery packu se pak nachází podpůrná elektronika např. teplotní senzor, napěťový regulátor, sledovač stavu nabití a jiné. Baterie lze vyrábět v různých tvarech [6; 8].

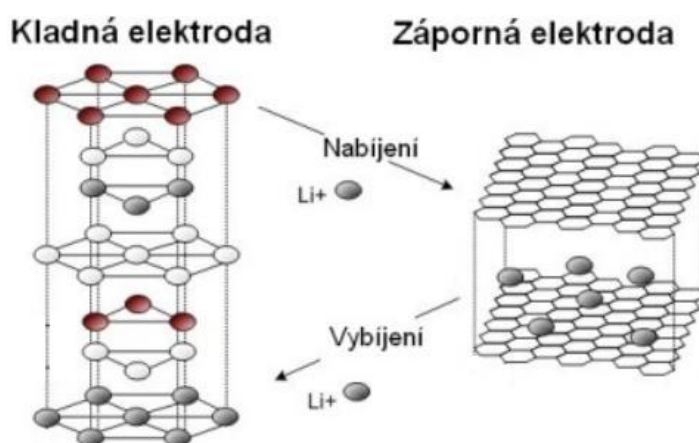
Tabulka 2.2 Přehled materiálů pro katodu Li-ion baterií a jejich vlastnosti [8].

materiál	maximální kapacita [mAh/g]		napětí proti lithiu [V]
	dosažená	teoretická	
LiCoO_2	140	274	3,88
LiFePO_4	téměř 170	170	3,40
LiMn_2O_4	120	148	4,00
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	160	279	3,70

Tabulka 2.3 Přehled materiálů pro anodu Li-ion baterií a jejich vlastnosti [8].

materiál	maximální dosažená kapacita [mAh/g]	napětí proti lithiu [V]
grafit	372	0,10
ropný koks	180	0,30
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	1,55

Proces nabíjení a vybíjení je znázorněn na obrázku 2.1. Iony lithia se při nabíjení přesouvají z kladné elektrody na zápornou. Zde ionty pouze interkalují, tedy vmísí se do mřížky bez chemické reakce. Tím je dosaženo vysoké životnosti bez velkých změn ve výkonech akumulátoru. Při vybíjení se pak lithiové ionty vrací zpět na kladnou elektrodu [9].



Obrázek 2.1 Princip nabíjení a vybíjení Li-ion článku [9].

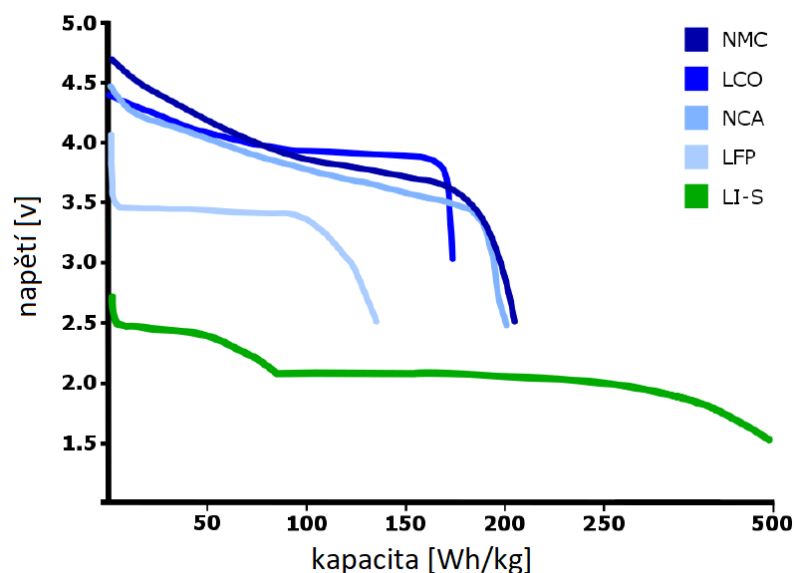
3. POROVNÁNÍ LI-S A LI-ION BATERIÍ

Tato kapitola se zabývá porovnáním Li-S a Li-ion baterií. Na základě dosažených výsledků a informací můžeme zvolit vhodný typ baterie pro určitou aplikaci. Tato kapitola je zaměřená na rozdíly mezi jednotlivými typy baterií z několika různých pohledů a také na využití v elektromobilitě.

Jeden z nejzásadnějších pohledů při porovnání jsou technické vlastnosti baterie, které mají významný vliv na jejich rozšíření a využití v široké škále aplikací. Pro přehlednost jsou všechny technické údaje baterií (jejich moderních prototypů, tedy ne komerčně prodáváných) zapsané v tabulce 3.1g

Tabulka 3.1 Porovnání technických parametrů Li-S a Li-ion baterií [10].

	Li-ion				Li-S
	NMC	NCA	LCO	LFP	
jmenovité napětí [V]	3,70	3,60	3,65	3,20	2,15
teoretická hustota energie [Wh/kg]	400-600	400-600	400-600	300-400	2600
dosažená hustota energie [Wh/kg]	220	230	240	120	až 550
měrný výkon [W/l]	320	270	450	200	až 200
životnost [cykly]	až 2000	500	700	až 2000	50-100
samovybíjení [za měsíc v %]	1	1	1	1	8-15
přehřátí [°C]	210	150	150	270	120
pracovní rozsah [%]	15-95	15-95	15-95	15-95	0-100
paměťový efekt	ne	ne	ne	ne	ano



Obrázek 3.1 Porovnání vybíjecích křivek Li-S a Li-ion baterií [10].

Dalším porovnávaným aspektem byla ekonomická stránka. Zde se setkáváme s problémem, že Li-ion baterie se vyrábí v sériích, tedy jejich cena je nižší a dlouhodobě klesá. V roce 2020 byla jejich cena 135 US \$/kWh [11]. Ceny Li-S baterií jsou pouze odhadované a mnohdy nejsou ani uvedené avšak předpokládaná cena Li-S baterií se pohybuje kolem 150 US \$/kWh [12]. Tato hodnota se však může výrazně měnit a dokonce i růst. Tento scénář by mohl nastat v případě, že by vyřešení současných problémů Li-S vyžadovalo drahé technické řešení. V zásadě se však předpokládá, že konečná cena Li-S baterií bude nižší z důvodu ceny základních materiálů pro výrobu [10].

Tabulka 3.2 Vývoj ceny základních materiálů pro výrobu baterií [10].

	cena [US \$/t]					
rok	lithium	hlíník	kobalt	nikl	mangan	síra
2014	6690	2300	31900	16900	1350	80
2015	6500	1940	29600	11800	1210	88
2016	8650	1800	26400	9500	1780	38
2017	13900	2200	58600	10100	1900	60

Co se týče bezpečnosti a ekologického dopadu, jsou Li-S baterie rozhodně výhodnější volba. Téměř u všech Li-ion baterií hrozí bezpečnostní riziko vzplanutí zejména při porušení vnějšího pláště. Jejich ekologický dopad je také obrovský, jelikož zatím nebyla vyvinuta a prakticky uvedena do provozu metoda, která by je dokázala úspěšně a efektivně recyklovat ve větším množství [10].

Poslední z porovnávaných aspektů byl využití v elektromobilitě. Každý typ baterie se nehodí pro určité aplikace, proto se rozlišuje několik kategorií elektromobility. V tabulce 3.3 je vhodnost typu baterie naznačena puntíkem u příslušné kategorie. Z tabulky je patrné, že Li-S baterie je v tomto ohledu méně univerzální [10].

Tabulka 3.3 Porovnání Li-S a Li-ion baterií v elektromobilitě [10].

	Li-ion				Li-S
	NMC	NCA	LCO	LFP	
elektromobil (EV)	•	•	•	•	•
hybridní elektromobil (HEV)	•	•	•	•	
hybrid do zásuvky (PHEV)	•	•		•	

Ze všech jmenovaných a popisovaných vlastností lze usoudit, že Li-S baterie překonává Li-ion baterie zejména v gravimetrické hustotě energie a to již prakticky dosažené, ale i teoretické. Také je bezpečnější, levnější a více ekologická. V ostatních aspektech jako jsou měrný výkon, samovybití, paměťový efekt, životnost a univerzálnost v elektromobilitě zůstávají zatím Li-ion baterie nepřekonány [10].

4. INVERZNÍ VULKANIZACE

Pro výrobu aktivního materiálu naší elektrody využijeme technologii inverzní vulkanizace. Jedná se o kopolymeraci bez přidaných rozpouštědel, která byla vyvinuta na Arizonské univerzitě v roce 2013. Při klasické vulkanizaci, která se využívá pro zpracování přírodního kaučuku, vytváří síra můstky mezi sekcemi polymerních řetězců. Společně tak vytvoří stabilní strukturu ve které množství síry ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti materiálu jako jsou např. tvrdost a pružnost. Při inverzní vulkanizaci je situace podobná, avšak role se mění. Síra je zde hlavní materiál, a pomocí síťovadel pak vytváří stabilní kopolymerní produkt, který je odolný proti zpětné depolymerizaci a cyklizaci. Právě depolymerizace (a rekrystalizace) síry je velký problém spojený s nízkou životností Li-S baterií [13].

Inverzně vulkanizovaná síra je také schopna změnit své fyzikální vlastnosti jako jsou Youngův modul, pevnost v tahu a index lomu (až 1,8). Výsledný materiál tak může najít uplatnění také jako tepelný izolátor, optický prvek pro IR soustavy, nebo materiál pro čištění vodních zdrojů a obnovy životního prostředí. [14; 15].

4.1 Popis procesu inverzní vulkanizace

Celý proces začíná ohřevem síry nad její teplotu tavení, tedy nad teplotu 115 °C. Síra během ohřevu na tuto teplotu změni svoje krystalické uspořádání a postupně se změni na žlutou taveninu. Při dalším ohřívání nad teplotu 159 °C začne síra postupně polymerizovat. Směs se dále ohřívá na teplotu 185 °C. Při této teplotě se přidá síťovadlo a začíná proces inverzní vulkanizace. Nad teplotou 185°C se směs drží po určitou dobu a poté se nechá vychladnout buď při pokojové teplotě, nebo pomocí aktivního chladicího média [13].

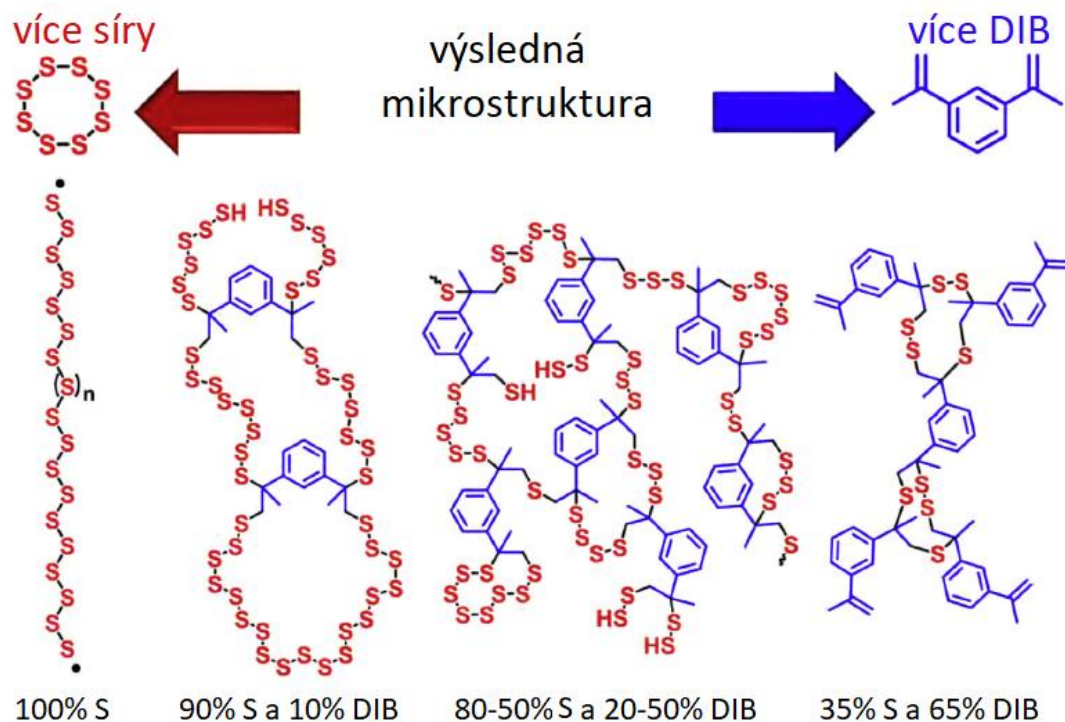
Doba inverzní vulkanizace, tedy doba jak dlouho se směs musí držet nad teplotou 185 °C je závislá na druhu použitého síťovadla a dalších faktorech. Pro tuto technologii výroby je možné použít více druhů síťovadel avšak jejich výběr je omezený vysokou teplotou procesu, který zamezuje některým monomerům tvořit polymery. Je tedy potřeba najít vzájemně teplotně kompatibilní materiály. Pro vědecké a výzkumné účely se využívá především divinylbenzen (DVB) a 1,3-diizopropenylbenzen (DIB). Lze se však setkat také s limonem, styrenem, 4-vinylpyridinem a dalšími [13; 2].

Technologické zázemí pro výrobu inverzně vulkanizované síry není příliš náročné. Pro základní syntézu stačí olejová lázeň do které se ponoří skleněná zkumavka (případně jiná nádoba), která drží na stojanu. Do nádoby se pak umístí teflonové magnetické míchátko. Celý proces se také může odehrávat v ochranné atmosféře např. argonu [3].

4.2 Vlastnosti a struktura inverzně vulkanizované síry

Na výsledné vlastnosti inverzně vulkanizované síry má vliv zejména druh a množství použitého síťovadla (poměr hmotnostních procent síry a síťovadla). Obecně však platí, že výsledná podoba odpovídá struktuře na obrázku 4.1. V prvním případě je pouze čistá elementární síra, která tvoří lineární polymerní řetězec. V případě struktury s 90% S a 10% DIB můžeme pozorovat tvorbu makromolekulárních smyček. Při dalším přidávání DIBu získáme tzv. hyperrozvětvenou strukturu. V poslední situaci se řetězce síry zakončují vinylovou skupinou. Současně můžeme pozorovat změnu barvy. Čím menší je obsah síry, tím sytější je červená barva a naopak [4].

Pokud však chceme zachovat vysokou kapacitu článku, musí být obsah síťovadla co nejmenší (a tedy obsah síry co největší). Zároveň bylo zjištěno, že při větším množství síťovadla se také zvyšuje rozpustnost inverzně vulkanizované síry, což je další teoretický důvod k tomu, aby výsledný materiál obsahoval co nejmenší množství síťovadla a přitom byl stále stabilní [13].



Obrázek 4.1 Mikrostruktura při různých poměrech vstupních prekurzorů S a DIB [4].

Při použití různých druhů síťovadel můžeme pozorovat rozdíl zejména ve velikosti a počtu nenasyčených vazeb, což vede k ovlivnění několika vlastností zejména teploty skelného přechodu. Další problém může nastat při řízení chemické reakce většího množství některých síťovadel. V tomhle ohledu se např. divinylbenzen (DVB) ukázal jako naprosto nevhodný [16; 3].

4.3 Inverzní vulkanizace při nízkých teplotách

Vysoká teplota procesu inverzní vulkanizace je v mnoha ohledech kontraproduktivní. Mezi již zmíněné problémy patří teplotní kompatibilita materiálů ať už síťovadel, nebo jiných. Jedná se však také o vysokou energetickou náročnost procesu. Z těchto důvodů se vědecký tým pod vedením Bowena Zhanga rozhodl vyzkoušet metodu inverzní vulkanizace při teplotě 100 až 110 °C, tedy pod teplotou tavení samotné elementární síry. Snížení potřebné energie k otevření původních vazeb má na svědomí přidaný katalyzátor diethyldithiokarbaman sodný trihydrát (NaDTC), který se již používá jako akcelerační reakci v gumárenském průmyslu. Z toho důvodu autory napadlo použít právě NaDTC a vyzkoušet jeho vliv na inverzní vulkanizaci. [15].

Samotný technologický proces se příliš neliší od původního. V nádobě je smícháno požadované množství síry, síťovadla a katalyzátoru. Následně se nádoba přemísť do vyhřátého hliníkového bloku. Doba této části procesu je závislá na použitém síťovadle. Pro ethylen glykol dimethylakrylát (EGDMA) se doba pohybuje v od 10 až po 20 minut. Po uplynutí této doby se materiál přemísť do tepelné komory. [15].

Syntéza polymerů pod teplotou tavení proběhla ve většině případů úspěšně. Výsledný materiál byl chemicky stabilní a tvarově stálý. V procesu nejsou použita žádná rozpouštědla a přebytečné množství katalyzátoru může být jednoduše odstraněno pomocí stěrky (jednoduchým setřením). Díky snížené teplotě je proces ekologičtější a dovozuje využití širší škály síťovadel. Jako další výhodu procesu autoři uvádí jednoduchou zpětnou recyklovatelnost [15].

4.3.1 Inverzní vulkanizace při nízkých teplotách s DIB

Z uvedených a dosažených výsledků bychom se rádi detailněji zaměřili na síťovadlo DIB, protože je hojně využívané právě při inverzní vulkanizaci ve více vědeckých pracích a také je použito v praktické části této práce [15].

Z výsledku v tabulce 4.1 vyplývá, že i bez přidání katalyzátoru lze syntézu provést, ale samotná reakce trvá více než 40 hodin, což je velmi nepraktické pro výrobu většího množství. Ostatní syntézy s katalyzátorem trvají celkově minimálně 24 hodin. Také je patrné, že při 30 hm. % DIB se autorům syntéza nepodařila, avšak pomocí klasické inverzní vulkanizaci je možné materiál s 30 hm. % DIBu syntetizovat [15; 13].

Tabulka 4.1 Výsledky syntéz IVS při nízkých teplotách se síťovadlem DIB [15].

DIB [hm. %]	NaDTC [hm. %]	teplota [°C]	doba reakce [h]	doba v komoře [h]
30	1	110	syntéza nebyla úspěšná	
50	0	110	> 40	> 12
50	1	110	> 12; < 24	> 12
50	5	110	> 12; < 24	> 12

Během procesu inverzní vulkanizace při nízkých teplotách byla samotná směs síry a DIBu z počátku heterogenní. Po 2 hodinách byla všechna krystalická síra buď rozpuštěna, nebo již reagovala. Stále však bylo možné odlišit dvě viditelné vrstvy. Po 7 hodinách byl stupeň reakce síry stejný, jako stupeň reakce vzorku bez katalyzátoru po 18 hodinách. Po 12 hodinách byla směs homogenní [15].

Výsledné syntetizované materiály se lišily barvou. Podle autorů má na barvu vliv množství přidaného katalyzátoru a mění se od světle žluté (čistá síra) po tmavě hnědou (velké množství katalyzátoru). Množství katalyzátoru má vliv také na teplotu skelného přechodu. Další zkoumání pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD) neprokázalo zbytkové množství krystalické síry, ani jejich polymorfů. Analýza odhalila pouze stopové množství katalyzátoru NaDTC. Po 3 měsících proběhla analýza stálosti vzorku pomocí chromatografie na tenké vrstvě (TLC), která prokázala dlouhodobou chemickou stabilitu výsledného materiálu [15].

5. MĚŘICÍ METODY

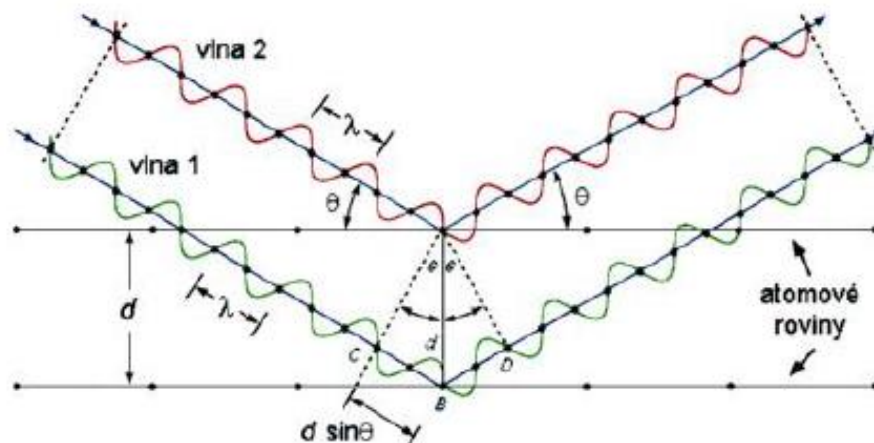
5.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Jedná se o nedestruktivní metodu určení struktury krystalických látek. Metoda se zakládá na tom, že rozměry krystalické mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Při svícení koherentním světlem vhodné vlnové délky pak může docházet k difrakci rentgenového záření a následně lze měřit odražené paprsky. Tyto odražené paprsky budou v určitých směrech zesíleny a zachyceny na tzv. difrakčním obrazci. Výhoda této metody spočívá v porovnání difrakčních obrazců různých látek. V našem případě tak můžeme odhalit přítomnost krystalické síry v naší elektrodě pomocí jejího známého naměřeného spektra [17; 13].

Na obrázku 5.1 je znázorněna dráha paprsků. Jakmile paprsek narazí na atomy, dojde k pružnému rozptylu, který mají na svědomí elektrony jednotlivých atomů. Z toho důvodu se elektrony často označují jako tzv. rozptylovače. Paprsky odražené od rozptylovačů se navzájem ruší ve většině směrů a dochází tak k destruktivnímu rušení. V konkrétních směrech se však vlny skládají konstruktivně. Tyto vlny jsou stanoveny Braggovým zákonem, který je popsán jako:

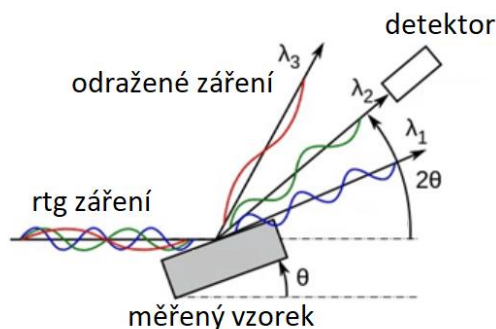
$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (5.1)$$

kde je d vzdálenost mezi difrakčními rovinami, θ je úhel dopadu, n je celé číslo, které určuje řád difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření [17; 13].



Obrázek 5.1 Difrakce rentgenového záření na dvojité vrstvě [13].

Měření je naznačené na obrázku 5.2. Vzorek musí být dostatečně veliký, aby se v něm nacházely krystalické mřížky ve všech možných orientacích. Samotné měření je prováděné vzájemným pohybem vzorku a detektoru (případně také zdroje záření) v určeném úhlovém rozsahu. Tento pohyb zajišťuje proměření celého spektra. Celé měření je automatizované a vyhodnocené pomocí softwaru [17].



Obrázek 5.2 Uspořádání stanoviště pro měření pomocí rentgenové difrakce [17].

5.2 Cyklická voltametrie (CV)

Metoda, která vychází z polarografie a která se využívá pro elektrochemickou charakterizaci materiálů. Díky této metodě je možné získat kvalitativní informace o elektrodových dějích. Princip metody spočívá v nastavování potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Tento potenciál se cyklicky a lineárně pohybuje v určitých nastavených mezích. Zároveň se však zaznamenává proudová odezva mezi pracovní a pomocnou elektrodou, která charakterizuje přenos náboje mezi elektrodami. Mezi základní parametry metody se řadí dolní a horní mez potenciálu, počet cyklů a skenovací rychlost (rychlost přeběhu potenciálu). Právě rychlost přeběhu má významný vliv na výsledky měření a platí

$$\frac{\partial E}{\partial t} = v = konst, \quad (5.2)$$

kde E je elektrický potenciál, t je čas a v je skenovací rychlost [18]. Dále můžeme popsat vratnou elektrodovou reakci pomocí vztahu



kde O je oxidace, R je redukce a n je počet vyměněných elektronů.

Také platí, že výsledná křivka musí v každém bodě splňovat Nernstovu rovnici a tím pádem povrchová koncentrace aktivních látek musí odpovídat vztahu

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right), \quad (5.4)$$

kde E je elektrodový potenciál, $E_{1/2}$ je standartní redukční potenciál (půlvlnný potenciál), R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n je počet nábojů, F je Faradayův náboj a c_{ox} a c_{red} jsou koncentrace jednotlivých látek [18].

5.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL)

Jedná se o metodu, při které se článek nabíjí a vybíjí konstantním proudem. Při této metodě se také často nastavuje potenciálové omezení, aby se zamezilo absolutnímu vybití, nebo přebíjení článku. Metodu lze využít pro stanovení ampérhodinové kapacity elektrody a tím taky měrné ampérhodinové kapacity aktivního materiálu. Samotná nábojová kapacita se vypočítá pomocí vztahu

$$FQ = \int_0^t I(t)dt, \quad (5.5)$$

nebo

$$Q = I * \Delta t. \quad (5.6)$$

Pro porovnávání kapacit elektrod s různým množstvím materiálu se využívá tzv. měrná kapacita (Q_m), která reprezentuje poměr kapacity samotné elektrody a hmotnosti aktivního materiálu. Je tedy dána vztahem

$$Q_m = \frac{Q}{m_a}, \quad (5.7)$$

kde Q představuje kapacitu a m_a hmotnost aktivního materiálu [18].

Samotná měřicí metoda se může řídit a omezovat několika parametry. V našem případě se zaměříme především na potenciálové omezení, které zamezí článku klesnout pod určitou hranici napětí a naopak také překročit nastavenou mez. Mezi další ovlivnitelné parametry patří nabíjecí a vybíjecí proud, nabíjecí a vybíjecí čas a celkový náboj [18].

V případě nabíjecích a vybíjecích proudů se místo klasické jednotky ampérů může objevit jednotka vztažená ke kapacitě zkoumané elektrody. Tato jednotka se značí C a je definována tak, že 1 C odpovídá takový proud v ampérech, který nabije/vybije plnou kapacitu článku za jednu hodinu [18].

Interpretace výsledků může být promítnutá do časové roviny a zobrazovat tak závislost napětí samotného článku na čase. Další a častější způsob je však vynášení závislosti kapacity na napětí článku [18].

5.4 Impedanční spektroskopie (EIS)

Jedná se o techniku pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností různých druhů materiálů spojených s vhodným elektrochemickým převodníkem. Zkoumáný vzorek může být buď pevný, nebo kapalný. Z toho důvodu najde metoda uplatnění v kontrole baterií, polovodičů, monitorování koroze a technologii tenkých vrstev [19].

Základní varianta procesu měření na tříelektrodevém systému je přikládání střídavého napětí na pracovní elektrodu. Toto napětí se zpravidla pohybuje v rozmezí 5-10 mV a jeho frekvence může být od 0,1 mHz až do 1 MHz. Zároveň se měří střídavá proudová odezva. Avšak pro měření impedanční charakteristiky soustavy se využívá také opačný postup. Na pracovní elektrodu se přikládá střídavý proud, měřenou veličinou je tedy střídavé napětí. Tato metoda je sice méně častá, avšak používá se pro charakterizaci vodivých polymerů [19].

Pro interpretaci naměřených hodnot, tedy impedance se využívá tzv. ekvivalentní obvod, který popisuje chování systému. Tento obvod se skládá ze základních prvků (rezistor, kondenzátor a cívka), které nahrazují skutečný děj. Pro správné popsání systému jsou zde také prvky, které se využívají pouze pro elektrochemickou praxi. Jedná se o Warburgovu a Gerisherovu impedanci, prvek konstantního fázového posunu a tangenciální člen. Každý prvek je popsán matematickou rovnicí a z jejich sériových a paralelní kombinací získáme rovnici ekvivalentního obvodu a tím i popis chování celého systému [19].

Z naměřených dat (proudu a napětí) se poté dá vypočítat samotná impedance, která se skládá z reálné a imaginární části. Z těchto údajů lze následně získat fázový posun a absolutní hodnotu impedance. Pro zobrazení tří veličin zároveň se používá tzv. Nyquistův graf. Ten na ose x nese reálnou část impedance a na ose y je část imaginární. Explicitně zde tedy nevystupuje frekvence. Další možnost je tzv. Bodeův graf, který popisuje závislost absolutní hodnoty impedance, nebo fázového posunu vůči frekvenci [19].

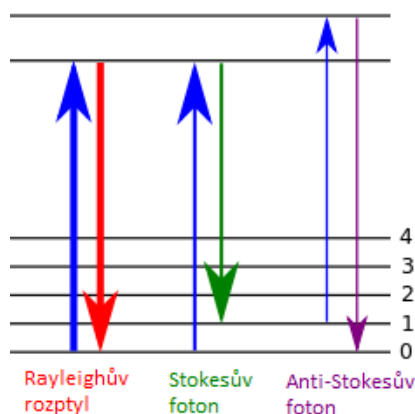
5.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda založená na vibrační molekulové spektroskopii, která se používá ke kvalitativní a semi-kvantitativní identifikaci prvků a materiálů obsažených ve vzorku. Metoda využívá tzv. Ramanův jev, ke kterému dochází při interakci laserového paprsku s elektrony zkoumaného materiálu. Tento paprsek může pak s elektrony interagovat třemi základními způsoby [20].

Nejčastější jev spočívá v excitaci elektronu do vyššího energetického stavu, kde ale vydrží velmi krátkou dobu a poté se vrací zpět do svého základního stavu. Během zpětného přechodu dojde k uvolnění energie ve formě fotonu, který se vyzáří se stejnou vlnovou délkou, jako měl budící laser. Tato situace se označuje, jako Rayleighův rozptyl. Bohužel tento rozptyl nenese žádnou analytickou informaci o materiálu, jelikož při něm nedochází ke změně vlnové délky [20].

Další možnost je, že se laserem excitovaný elektron nevrátí zpět do své původní hladiny, ale vrátí se do hladiny s vyšší energií. Při takové situaci dojde k vyzáření fotonu, který má však delší vlnovou délku, která přímo souvisí se zkoumaným materiálem. Tento jev se také označuje, jako Stokesův rozptyl, případně se fotonům přezdívá Stokesovy fotony [20].

Poslední možností je, že se excitovaný elektron nevrátí do své původní hladiny, ale vrátí se do hladiny s nižší energií. Při takové situaci dojde k vyzáření fotonu s kratší vlnovou délkou, která přímo souvisí se zkoumaným materiálem. Tyto fotony se často nazývají Anti-Stokesovy fotony a jev bývá označován, jako Anti-Stokesův jev [20].



Obrázek 5.3 Znázornění jednotlivých fyzikálních jevů, které mohou nastat po buzení laserovým paprskem [20].

Ramanův jev poté spočívá v souhrnném popisu posunu vlnových délek rozptýleného záření od vlnové délky budícího laseru. Tento posun je pro každý materiál a prvek charakteristický a jedinečný. Z toho důvodu ho lze využít pro přesnou identifikaci chemického složení vzorku [20].

6. PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS

V následujících kapitolách budou představeny dva postupy přípravy IVS, které se od sebe liší především délkou přípravy. Z toho důvodu bylo zavedeno označení vzorků IVS-R a IVS-24, které bude použito i dalších částech této práce. Označení vychází z doby potřebné pro syntézu IVS. IVS-R reprezentuje vzorky, jejichž příprava je rychlá (R), pro IVS-24 naopak platí, že její příprava trvá déle (24 hodin).

K přípravě IVS byla využita aparatura zobrazená na obrázku 6.1. Jedná se o vyhřívanou olejovou lázeň s možností nastavení požadované teploty a rychlosti otáček míchání. Ve zkumavce a oleji se nacházelo magnetické míchátko, které zajišťovalo promíchání během samotného procesu výroby.

Pro přípravu vzorků byla využita síra od firmy Sigma-Aldrich s čistotou >99,5% ve formě prášku a síťovadlo DIB od firmy TCI s čistotou 97%. Zbýlé 3% jsou vyhrazena pro stabilizátor 4-tert-Butylcatechol (TBC).

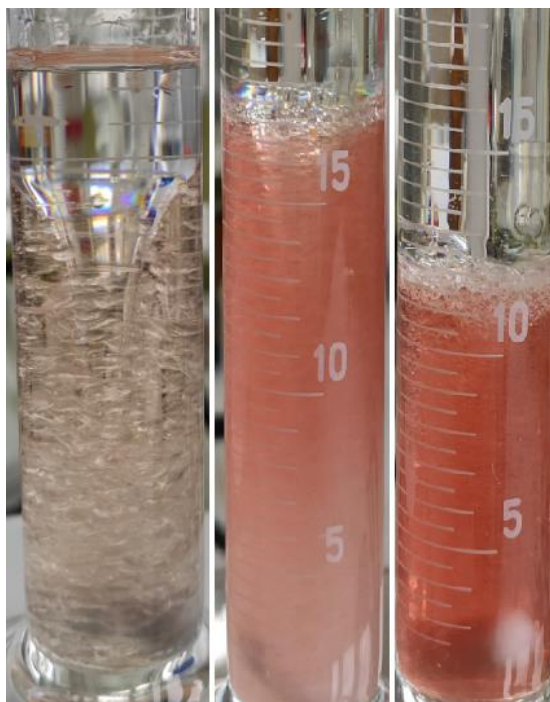


Obrázek 6.1 Aparatura pro přípravu IVS.

6.1 Čištění síťovadla DIB

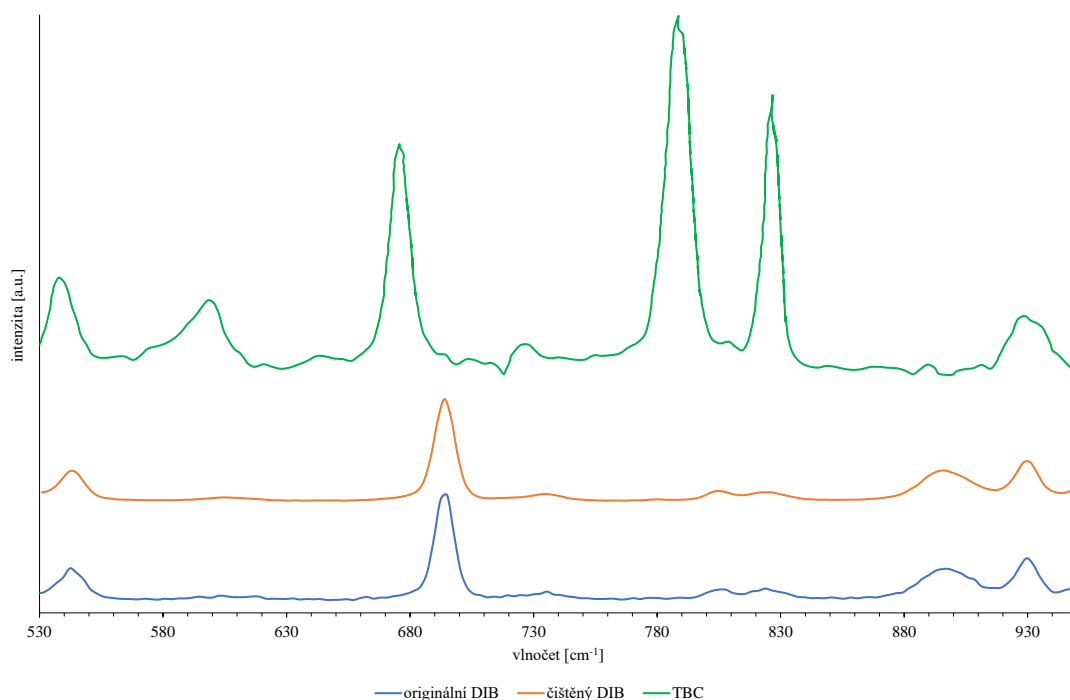
Během výroby monomerů se k nim přidávají různé stabilizátory, též zvané inhibitory polymerace. Ty mají za úkol zamezit nežádoucí polymeraci během přepravy a skladování. Výjimku netvoří ani DIB, ten je stabilizovaný inhibitorem polymerace TBC. Pomocí TBC se běžně stabilizuje i styren, vinyacetát, divinylbenzen a mnoho dalších. Před použitím takto stabilizovaných chemikálií je vhodné inhibitor polymerace odstranit [21].

Pro odstranění inhibitoru polymerace ze síťovadla byla využita metoda míchání DIBu s 4M vodným roztokem hydroxidu sodného (NaOH). Během této operace se barva NaOH změnila na růžovou, což odpovídá právě reakci NaOH s TBC [22]. Samotná filtrace byla pak prakticky provedena v odměrném válci v němž byly chemikálie v poměru 1:1. Obsah válce byl poté pomocí magnetického míchátko promícháván po dobu minimálně 20 minut. Tato metoda byla využita z důvodu její rychlosti, jednoduché praktické proveditelnosti a dostupnosti NaOH.



Obrázek 6.2 Průběh čištění DIBu pomocí NaOH.

Čistota DIBu byla ověřena pomocí Ramanovy spektroskopie, což probíhalo ve dvou krocích. V prvním bylo porovnáno Ramanovo spektrum DIBu z databáze [23] s naměřeným spektrem originálního (nefiltrovaného) DIBu. Tato spektra se navzájem shodovala. V druhém kroku bylo porovnáno spektrum originálního DIBu s DIBem, který prošel filtrací pomocí NaOH. Do grafu bylo také zobrazeno Ramanovo spektrum TBC získané z databáze [24]. Z výsledků na obrázku 6.3 však bohužel vyplývá, že Ramanova spektroskopie nemá dostatečnou rozlišovací schopnost pro odhalení tak malého množství TBC, což lze pozorovat nulovou odezvou ve spektrech DIBu v intervalu vlnočtu 750 až 850 cm^{-1} . Z toho důvodu bylo nezbytné se nadále orientovat podle změny barvy NaOH.



Obrázek 6.3 Ramanova spektra originálního a čištěného DIBu v porovnání se spektrem TBC.

6.2 Postup přípravy IVS-R

Celý proces přípravy začínal ohřevem elementární síry. První milník nastal při teplotě 124 °C, kdy se síra změnila na žlutou kapalinu. Při dalším ohřevu na teplotu přibližně 145 °C, bylo do zkumavky přidáno velmi malé množství DIBu (na 10 g síry bylo přidáno 100 µl DIBu), který měl za úkol zajistit lepší mísitelnost v pozdějších částech procesu. Následoval ohřev na teplotu přibližně 180 °C. Během této doby změnila směs svoji barvu ze žluté na červenou. Před dosažením teploty 180 °C bylo do zkumavky přidáno zbylé množství DIBu tak, aby výsledná směs odpovídala požadovanému poměru. Po přidání DIBu byla pozorována dočasná změna barvy na žlutou avšak barva se za krátký okamžik změnila zpět na červenou. Po promíchání byla teplota lázně nastavena na 185 °C, při této teplotě již nastává inverzní vulkanizace. Při experimentech se začátek inverzní vulkanizace projevoval zastavením míchátko. V okamžiku, kdy se míchátko začne znovu točit, což znamenalo asi 20 minut, je celý proces u konce a následuje ochlazení IVS při pokojové teplotě.

Během experimentů bylo zjištěno, že veškerý DIB musí být do zkumavky přidán předtím, než se míchátko zastaví. Pokud se míchátko zastaví a DIB je přidán až poté, tak nedojde k promísení prekurzorů a jednotlivé složky vytvoří dvě vrstvy. Tyto dvě vrstvy se po opětovném roztočení míchátko sice smísí, ale výsledný produkt nevykazuje poznávací znaky IVS, tedy je elastický, lepkavý a po nějaké době začne zpětně rekrystalizovat.

Tímto způsobem byly připraveny vzorky IVS-R s různým poměrem vstupních prekurzorů. Konkrétně se jednalo o IVS-R se zastoupením síry 70, 60 a 50 hm. %, které byly dále zpracovávány. Jednotlivé vzorky se od sebe barevně nelišily. Také byl proveden pokus o přípravu vzorku IVS-R se zastoupením síry 80 hm. %. Tento vzorek však podléhal zpětné rekrystalizaci a tedy byl z dalších experimentů vyřazen.



Obrázek 6.4 Vzorky IVS-R s obsahem síry postupně zleva 70, 60 a 50 hm. %.

6.3 Postup přípravy IVS-24

Příprava IVS-24 je velmi podobná přípravě IVS-R, avšak je mnohem jednodušší, protože se celé množství DIBu přidává najednou. Proces přípravy začínal ohřevem krystalické síry na teplotu 180 °C. Při této teplotě bylo přidáno požadované množství DIBu. Následovalo smísení obou prekurzorů a držení teploty na hodnotě 185 °C. Po 20 minutách však materiál nejevil známky zesíťování a odebraný vzorek byl plastický. Z toho důvodu byla směs držena při teplotě 190 °C dalších 24 hodin. Po uplynutí této doby změnil materiál barvu na tmavě hnědou/červenou a po vychladnutí při pokojové teplotě již nebyl plastický.



Obrázek 6.5 Vzorky IVS-24 s obsahem síry postupně zleva 70, 60 a 50 hm. %.

Nevýhoda tohoto postupu spočívá v neznámém poměru prekurzorů po 24 hodinách jelikož dochází k vypařování neznámého množství síry i DIBu. Tuto skutečnost lze pozorovat přímo, ale také jí lze ověřit úbytkem hmotnosti směsi v průběhu procesu. Další nevýhoda vypařování směsi je, že se zachytává na stěnách a v hrdle zkumavky, kde poté tvoří krystaly, které musí být před dalším zpracováním odstraněny, aby nedošlo ke kontaminaci IVS-24 krystalickou sírou.



Obrázek 6.6 Růst krystalů v hrdle zkumavky způsobený vypařováním směsi.

7. PŘÍPRAVA ELEKTROD

Pro přípravu srovnávací elektrody byla použita síra ve formě prášku od firmy Sigma-Aldrich s čistotou >99,5%, pro ostatní elektrody byly použity vzorky IVS s různým poměrem vstupních prekurzorů. Dále byl použit uhlík s obchodním označením Super P carbon black (Sigma Aldrich) a jako pojivo CMC (karboxymethylcelulóza) od firmy CP Kelco.

7.1 Postup přípravy elektrodové pasty

Pro další zpracování IVS bylo potřeba z odlitých destiček udělat jemný prášek. Toho bylo docíleno pomocí vibračního mlýnu, jehož nádoba byla před mletím umístěna v mrazáku společně s IVS. Tím bylo docíleno křehčí IVS a kvalitnějšího mletí. V případě mletí při pokojové teplotě, se IVS lepila na stěny i kouli a její zpracování tak bylo velmi náročné. Namletá IVS byla poté skladována v mrazáku, aby nedošlo k znehodnocení materiálu.



Obrázek 7.1 Vzorek IVS-R (nalevo) a IVS-24 (napravo) s poměrem S:DIB 70:30 hm. % po mletí ve vibračním mlýnu.

Všechny připravené elektrodové pasty měly stejný poměr vstupních složek. Srovnávací elektroda byla připravena s poměrem S:Super P:CMC 60:30:10 hm. %. V případě elektrod s IVS byl poměr IVS:Super P:CMC 60:30:10 hm. %.

V první části procesu byl aktivní materiál již ve formě prášku umístěn společně se Super P do vymraženého vibračního mlýnu, kde došlo k prvnímu mísení obou složek a zároveň ke zjemnění směsi. Mletí probíhalo bez přidání zvlhčovadel po dobu 20 minut. V dalším kroku bylo do směsi přidáno CMC. Směs aktivního materiálu, Super P a CMC byla poté přemístěna do planetárního mlýnu společně s DEMI (demineralizovanou vodou), která sloužila jako rozpouštědlo CMC. Množství DEMI bylo odvozeno podle množství CMC ve směsi, konkrétněji podle jeho rozpustnosti v DEMI za pokojové teploty (20 mg/ml). Celkové množství DEMI bylo tedy tolik, aby se všechno

CMC mohlo rozpustit + 2/5 tohoto množství. Do mlýnu byly také přidáno pět mlecích kuliček o průměru 10 mm. Směs byla poté míchána při 350 ot/min po dobu 8 hodin. Míchání však neprobíhalo kontinuálně, protože během mísení docházelo k zahřívání nádoby i jejího obsahu. Do procesu tak byly zařazeny přestávky, během kterých se nádoba chladila. Po uplynutí 8 hodin se v pastě nenacházely žádné hrudky, ani zbytky nerozmletého aktivního materiálu. Směs byla tedy přemístěna na magnetickou míchačku, kde byla dalších několik dnů míchána rychlostí 500 ot/min.

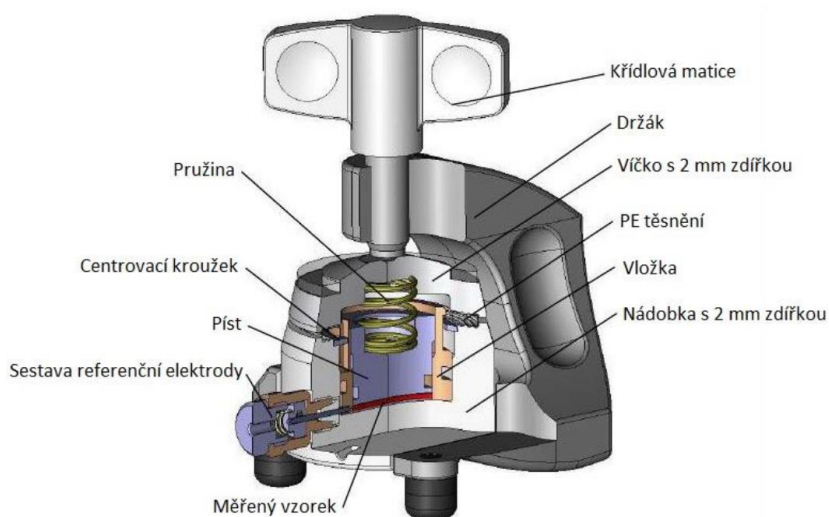
Elektrodová pasta byla poté pomocí tzv. coateru nanесena na proudový kolektor, tedy hliníkovou fólii. Nanесená vrstva měla tloušťku 100 μm . Následovalo sušení nejdříve za pokojové teploty (dokud pasta nezaschla) a poté v sušárně s teplotou 50 °C. Tímto krokem bylo zamezeno praskání a delaminaci nanесené elektrodové pasty. Po vysušení následovalo vyseknutí elektrod o průměru 18 mm a jejich následné zalisování silou 1600 kg/cm². Takto připravené elektrody byly poté umístěny do přechodové komory k dosušení.



Obrázek 7.2 Elektrodová pasta nanесená na hliníkové fólii a následně vyseknuté a zalisované elektrody o průměru 18 mm.

8. SESTAVENÍ ELEKTROCHEMICKÉ CELY

Pro jednodušší manipulaci s článkem během měření je elektrochemický článek umístěn do elektrochemické cely, která zajišťuje hermetičnost a snadné propojení s měřicími přístroji. K sestavení článků byla využita cela EL-CELL ECC-Ref, která disponuje možností tříelektrodrového a dvouelektrodrového měření. Dále bylo použito kovové lithium od firmy Sigma-Aldrich, separátor ze skelného vlákna od firmy Whatman a elektrolytem ve formě 0,7 M LiTFSI (lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid) + 0,3 M LiNO₃ (dusičnan lithný) v roztoku DOL (1,3-dioxolan) a DME (1,2-dimetoxyethan) v objemovém poměru DOL:DME 1:2 dodaných ze Sigma-Aldrich. Samotné sestavení probíhalo v rukavicovém boxu Jacomex s ochranou argonovou atmosférou.



Obrázek 8.1 Elektrochemická cela EL-CELL ECC-Ref.

Před složením článku bylo potřeba do boxu vložit všechny potřebné nástroje, elektrochemickou celu a elektrody. K tomuto účelu slouží přechodová komora, kde zároveň dochází k dosušení elektrod. Po několikanásobném vypuštění a napuštění přechodové komory bylo možné přejít do rukavicového boxu a začít kompletovat článek. Před samotným složením článku bylo však potřeba připravit anodu z kovového lithia, což spočívalo v oškrabání vrstvy oxidu a vyseknutí tvaru o průměru 18 mm. Následovalo sestavení článku do elektrochemické cely - uložení anody, katody a separátoru napuštěného 130 μ l elektrolytu. Po sestavení elektrochemické cely je článek hermeticky uzavřen a je možno s ním dále manipulovat a provádět na něm měření.

9. POPIS MĚŘENÍ

9.1 Posloupnost měření

Po přípravě IVS byly vzorky 14 dnů pozorovány. Pokud se neprojeví okem rozpoznatelné známky rekrystalizace, byly vzorky zkoumány pomocí rentgenové difrakce (XRD) a Ramanovy spektroskopie, popřípadě byla zkoumána jejich rozpustnost v různých procesních rozpouštědlech. Z vybraných vzorků byly poté vytvořeny elektrody. Vybrané elektrody byly také zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Z elektrod byl poté sestaven elektrochemický článek. Ten byl podroben na začátku měření podroben cyklické voltametii (CV) a elektrochemické impedanční spektroskopii (EIS). Následovalo galvanostatické cyklování s potenciálovým limitem (GCLP) během kterého bylo zkoumáno nabíjení a vybíjení různými proudy. Během jednotlivých proudových sad byla vždy na začátku i na konci provedena EIS.

9.2 Parametry měření

Pro XRD bylo využito měřicí zařízení s názvem Rigaku MiniFlex 600 s detektorem D/teX Ultra. Rychlost skenování byla nastavena na 10 °/min s krokem 0,02° v rozsahu od 5° do 60°.

Ramanova spektroskopie byla měřena na přístroji Witec Alpha 300R s objektivem Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic 10x/0.25, obsluhovaného pomocí programu Witec project FIVE. Laser byl nastavený na výkon 4,021 mW s vlnovou délkou 532 nm.

Snímky ze SEM byly vytvořeny na elektronovém mikroskopu VEGA3 od firmy Tescan za použití SE detektoru (detektor sekundárních elektronů) a BSE detektoru (detektor zpětně odražených elektronů). Urychlovací napětí bylo nastaveno na 30 kV.

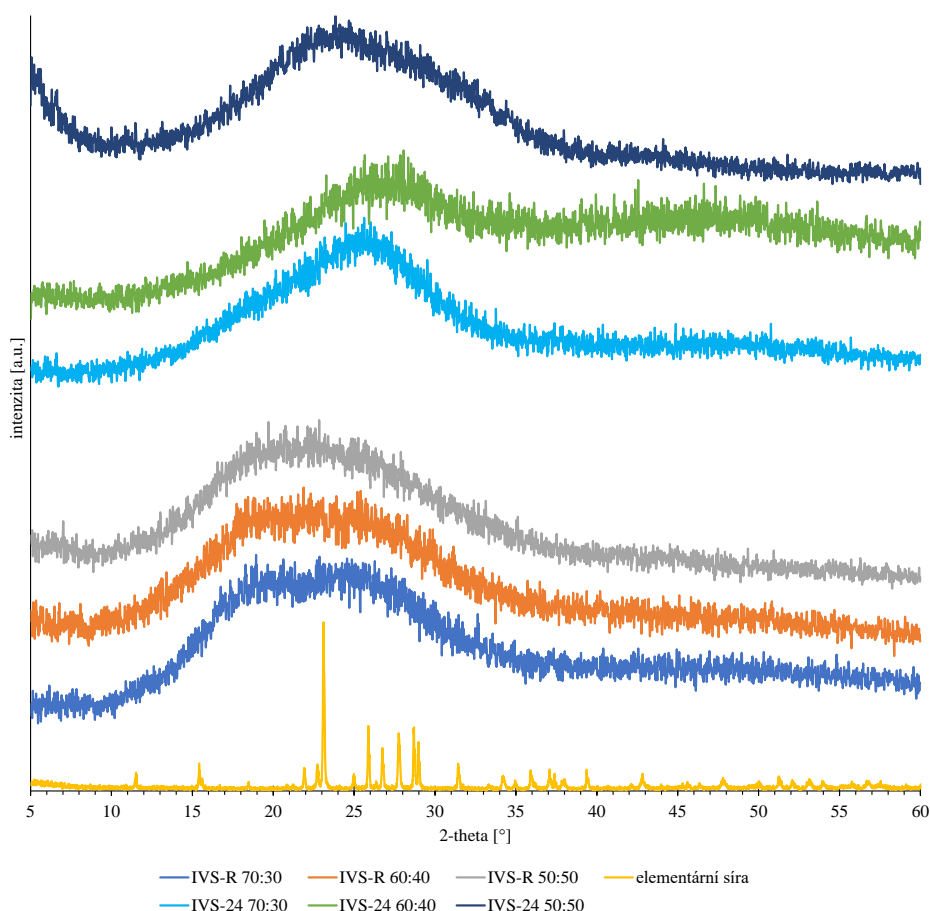
Měření CV, EIS a GCLP probíhalo na multikanálovém potenciostatu VSP od firmy Bio-Logic, které bylo obsluhováno programem EC-Lab. Konkrétní nastavení měření je detailně uvedeno u každého vzorku v následujících kapitolách. Obecně lze však říci, že CV byla provedena v potenciálovém okně 1,8 V až 3,0 V se skenovací rychlostí 5 mV/s. EIS byla měřena v rozmezí 100 mHz až 1 MHz s velikostí amplitudy 10 mV. Pro GCLP byla minimální hranice nastavena 1,8 V a maximální hranice na 2,8 V. Velikost nastavovaných proudů se pohybovala v rozmezí 0,2C až 5C.

10. VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

10.1 Rentgenová difrakce IVS

Amorfní struktura syntetizovaných vzorků byla ověřena pomocí rentgenové difrakce (XRD). Tímto způsobem bylo také možné odhalit zbytky elementární síry v krystalickém stavu. Celkem bylo prozkoumáno šest vzorků IVS, konkrétně se jednalo o vzorky IVS-R a IVS-24 se zastoupením 70, 60 a 50 hm. % elementární síry.

Na obrázku 10.36 jsou výsledky XRD vzorků IVS společně s elementární sírou, difraktogram elementární síry byl získán z databáze [25]. Z těch je patrné, že všechny vzorky byly amorfní a nenacházely se v nich zbytky nezreagované elementární síry. Dále lze říci, že jsou si tvarové průběhy jednotlivých IVS-R vzorků velmi podobné, což ovšem nelze tvrdit o vzorcích IVS-24, zejména pak o vzorku IVS-24 50:50. Jeho průběh začíná podstatně výše, než průběhy ostatních vzorků. Bohužel však není jasné, co mohlo odlišnost způsobit.

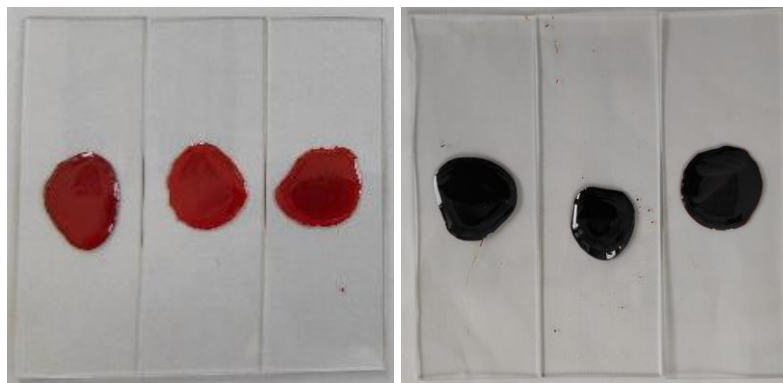


Obrázek 10.1 Difraktogramy XRD pro jednotlivé vzorky IVS společně s difraktogramem elementární síry.

10.2 Ramanova spektroskopie IVS

Během přípravy IVS dochází vlivem vysokých teplot k vypařování směsi. Problém nastává zejména u síťovadla DIB, jehož bod varu je 231 °C. Tato teplotní hranice sice není během přípravy IVS překonána, ale i tak bylo možné pozorovat odpařování DIBu po jeho bezprostředním přidání. Z tohoto důvodu byla do charakterizačních metod zařazena Ramanova spektroskopie.

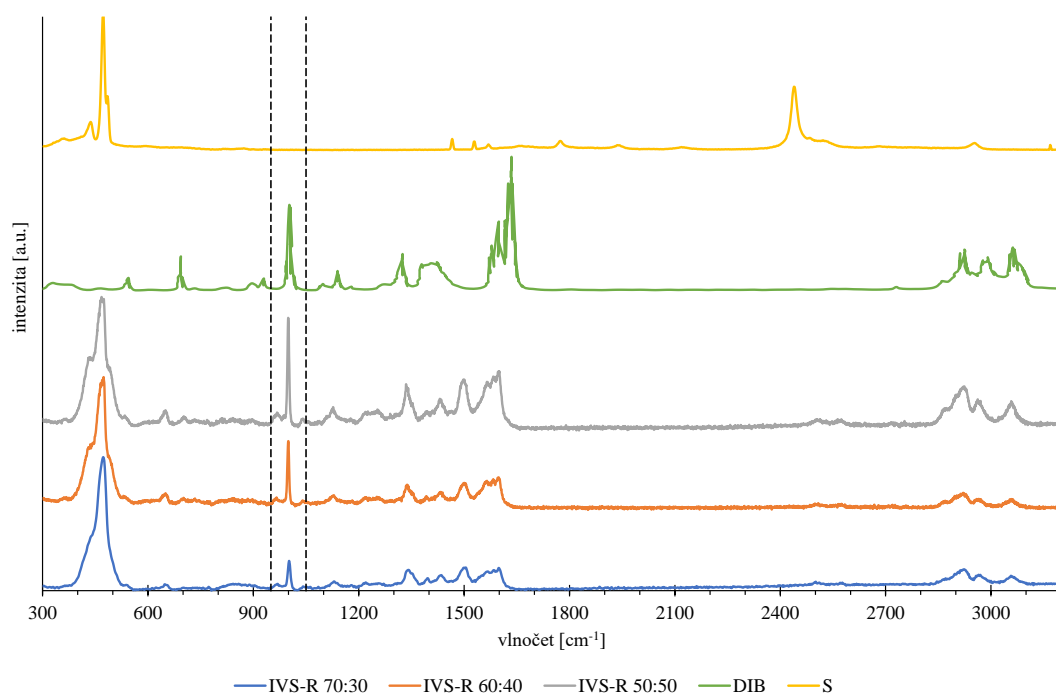
První měření byla realizována na vzorcích IVS ve formě prášku. Tento způsob se ukázal jako neúčinný z důvodu tavení vzorků, které způsobil laser i když byl nastavený na nejmenší výkon 4,021 mW. Výsledná spektra byla ovlivněna výraznou změnou teploty a měření tak byla neprůkazná. Z toho důvodu byly připraveny vzorky, které je možné vidět na obrázku 10.3. Laboratorní sklíčko zde neplnilo pouze roli nosného substrátu vzorku, ale zároveň také chladiče.



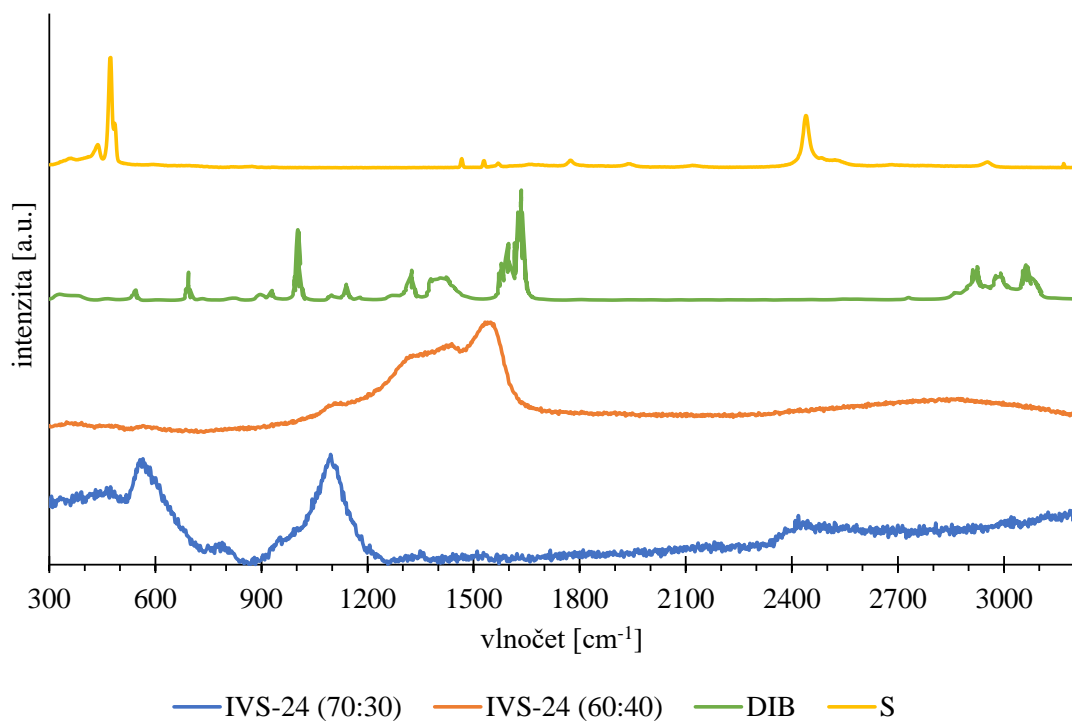
Obrázek 10.2 Vzorky IVS-R (nalevo) a IVS-24 (napravo) pro Ramanovu spektroskopii.

Na obrázku 10.3 jsou zpracována spektra měřených vzorků IVS-R společně se spektry prekurzorů získaných z databáze [24; 26]. Všechna spektra byla normalizována v určeném rozsahu tak, aby nejvyšší naměřená intenzita odpovídala hodnotě 1 a naopak nejmenší naměřená intenzita hodnotě 0. Ve všech vzorcích IVS-R odpovídá nejvyšší intenzita vlnětu 470 cm^{-1} , což odpovídá také největší odezvě krystalické síry. Síťovadlo DIB má největší odezvu na vlnětu 1635 cm^{-1} , která se projevuje i ve spektrech IVS-R. Na tomto vlnětu se sice vzorky IVS-R liší svoji odezvou, ale daleko lépe je rozdíl mezi jednotlivými vzorky vidět na vlnětu 1000 cm^{-1} , jehož oblast je na obrázku vyznačena. V této oblasti lze pozorovat rozdílné odezvy, které svou velikostí odpovídají teoretickým hodnotám. Toho lze v budoucnu využít a z referenčních vzorků sestavit křivku pomocí které bude možné stanovit množství DIBu v neznámých vzorcích IVS nebo jejich derivátech.

Na obrázku 10.4 jsou naopak zobrazené Ramanova spektra IVS-24. Tyto spektra neunesou tak přesnou kvalitativní informaci, jako v případě IVS-R. Průběhy si nejsou podobné ani navzájem, což vede k podezření že během 24 hodin při teplotě 190 °C dochází k degradaci materiálu právě vlivem vysokých teplot.



Obrázek 10.3 Ramanova spektra vzorků IVS-R s obsahem síry 70, 60 a 50 hm. % společně se spektry elementární síry a DIBu.



Obrázek 10.4 Ramanova spektra vzorků IVS-24 s obsahem síry 70 a 60 hm. % společně se spektry elementární síry a DIBu.

10.3 Rozpustnost IVS v procesních rozpouštědlech

Různé vzorky IVS byly podrobeny zkoušce rozpustnosti v běžných procesních rozpouštědlech, konkrétně se jednalo o rozpouštědla: NMP (methylypyrrolidon), DMF (dimethylformamid), DMSO (dimethylsulfoxid) a Ethylacetát. Vyhodnocení bylo rozděleno do dvou fází – první proběhlo 5 minut po zahájení experimentu a druhé po 14 dnech. Vyhodnocení jednotlivých experimentů je z důvodu přehlednosti uvedeno v tabulkách u příslušných vzorků. Během experimentů nebyl obsah zkumavek míchán.

Ze vzorků IVS-R byly zkoušce rozpustnosti vybrány vzorky se zastoupením síry 70, 60 a 50 hm. %. Výsledky experimentů jsou uvedeny v tabulkách 10.1, 10.2, 10.3. Z těch je patrné, že žádný vzorek IVS-R nebyl dokonale nerozpustný. Naopak se jeví, že většina vzorků je dobře rozpustná. Nejlépe se vzorky IVS-R rozpouštěly v NMP a DMF, jejichž barva se ihned po začátku experimentu začala měnit a zpravidla se původní průhledné barvy stala oranžová. Zároveň se na dně lahvíček začala vyskytovat nerozpustná složka. Rozpouštědla DMSO a Ethylacetát vzorky nerozpouštěly tak agresivně a bylo možné pozorovat vliv poměru vstupních prekurzorů na rozpustnost. Z pozorování vyplývá, že vzorky s větším obsahem elementární síry a tedy menším množstvím DIBu jsou méně rozpustné a odolávají podstatně déle. Avšak i tyto vzorky postupně degradují a mění svojí barvu i barvu rozpouštědla, ta se z pravidla mění z průhledné na žlutou. Na povrchu vzorků v Ethylacetátu později vzniká nerozpustná vrstva, které pravděpodobně chrání vzorky před rychlejším rozpuštěním. Takto vzniklou vrstvu lze dobře pozorovat na obrázku 10.8 a 10.10. Stejně tak lze pozorovat zbytky nerozpuštěné látky na dně lahvíček. Závěrem lze tedy říci, že nejlépe odolávají vzorky IVS-R s nízkým obsahem DIBu a zároveň bylo dokázáno, že nejméně účinné je rozpouštědlo DMSO a naopak nejefektivněji rozpouští NMP.

V případě IVS-24 byly vybrány vzorky se stejným zastoupením síry, tedy 70, 60 a 50 hm. %. Výsledky experimentů jsou prezentovány v tabulkách 10.4, 10.5 a 10.6. Z výsledků je patrné, že stejně jako v předchozím případě se jako nejagresivnější rozpouštědlo projevilo NMP, které vzorky rozpouští nejrychleji. Stejně tak dobře, ale pomaleji byly vzorky rozpuštěny v DMF a DMSO. Naopak v případě Ethylacetátu byl vzorek téměř neporušen a na jeho povrchu se se vytvořil nerozpustný povlak, který bylo možné pozorovat i v případě vzorků IVS-R ve stejném rozpouštědle. Taktéž bylo možné pozorovat zbytky nerozpustné látky na dně lahvíček u všech vzorků. Lze tedy konstatovat, že IVS-24 je dobře rozpustná v NMP, DMF i DMSO, čímž se liší od vzorků IVS-R, které DMSO neumí dobře rozpustit. Další významným rozdílem je fakt, že u vzorků IVS-24 nebylo možné dobře pozorovat a zkoumat vliv poměru vstupních prekurzorů na rozpustnost.

Tabulka 10.1 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %).

IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %), označení lahvíček: 5		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A5)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpouštěn, na dně a na povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMF (B5)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek je viditelně rozpouštěn, na dně a na povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMSO (C5)	Bez viditelné reakce	Změna barvy vzorku IVS
Ethylacetát (D5)	Bez viditelné reakce	Změna barvy vzorku IVS i rozpouštědla (do žluta)



Obrázek 10.5 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %) po 5 minutách.



Obrázek 10.6 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %) po 14 dnech.

Tabulka 10.2 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %).

IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %), označení lahviček: 6		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A6)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně a povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMF (B6)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně a na povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMSO (C6)	Mírná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Barva rozpouštědla se se změnila avšak nelze pozorovat změny vzorku IVS
Ethylacetát (D6)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Viditelná změna barvy rozpouštědla, žlutý povlak na vzorku IVS, na dně jsou nerozpustné zbytky



Obrázek 10.7 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách.



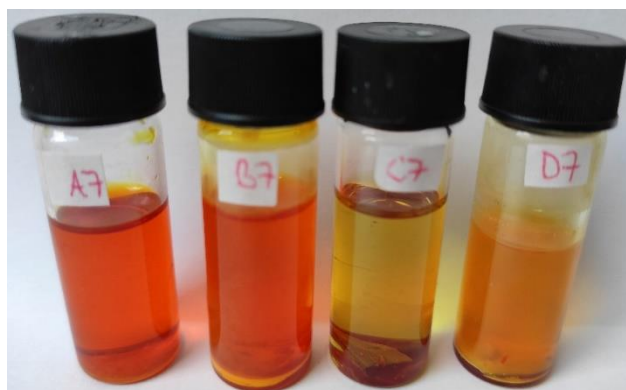
Obrázek 10.8 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 dnech.

Tabulka 10.3 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %).

IVS-R (S:DIB 60:40 hm. %), označení lahviček: 7		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A7)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně a povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMF (B7)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně a na povrchu IVS jsou nerozpustné zbytky
DMSO (C7)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Barva rozpouštědla se se změnila avšak nelze pozorovat změny vzorku IVS
Ethylacetát (D7)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Viditelná změna barvy rozpouštědla, žlutý povlak na vzorku IVS, na dně se nachází nerozpustné zbytky.



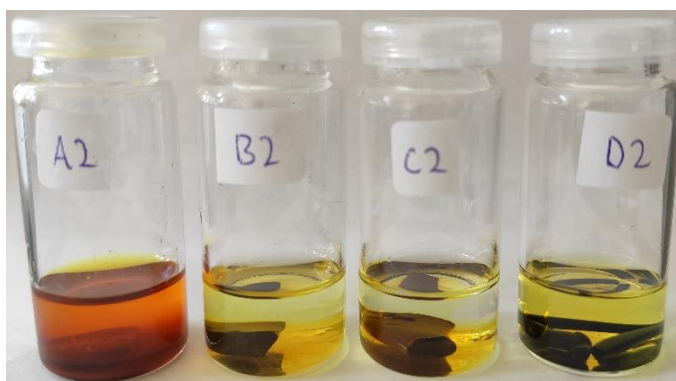
Obrázek 10.9 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %) po 5 minutách.



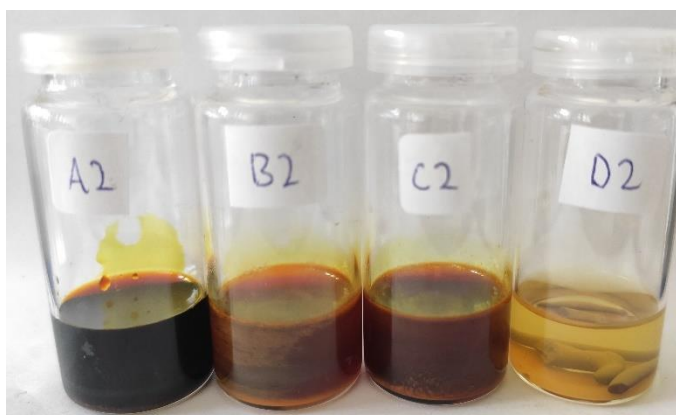
Obrázek 10.10 Test rozpustnosti IVS-R (S:DIB 50:50 hm. %) po 14 dnech.

Tabulka 10.4 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %).

IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %), označení lahviček: 2		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A2)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžová)	Vzorek je viditelně rozpouštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
DMF (B2)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek je viditelně rozpouštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (oranžovo/hnědá)
DMSO (C2)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek je viditelně rozpouštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (oranžovo/hnědá)
Ethylacetát (D2)	Známky rozpouštění, viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek není rozpouštěn a na jeho povrchu se vytvořila nerozpustná vrstva.



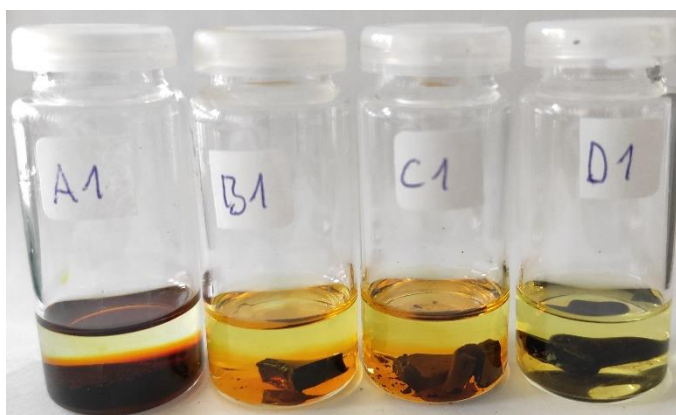
Obrázek 10.11 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %) po 5 minutách



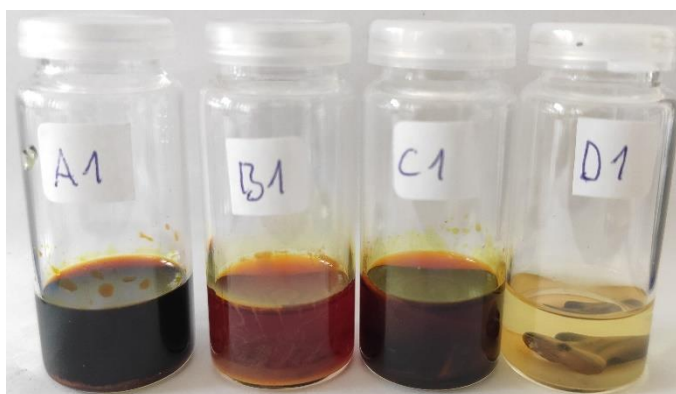
Obrázek 10.12 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %) po 14 dnech

Tabulka 10.5 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %).

IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %), označení lahvíček: 1		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (černá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
DMF (B1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (oranžovo/hnědá)
DMSO (C1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
Ethylacetát (D1)	Náznaky rozpuštění, mírná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek není rozpuštěn a na jeho povrchu se vytvořila nerozpustná vrstva.



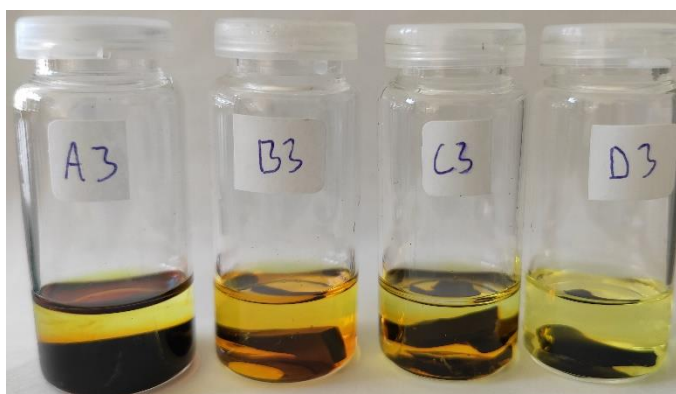
Obrázek 10.13 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách



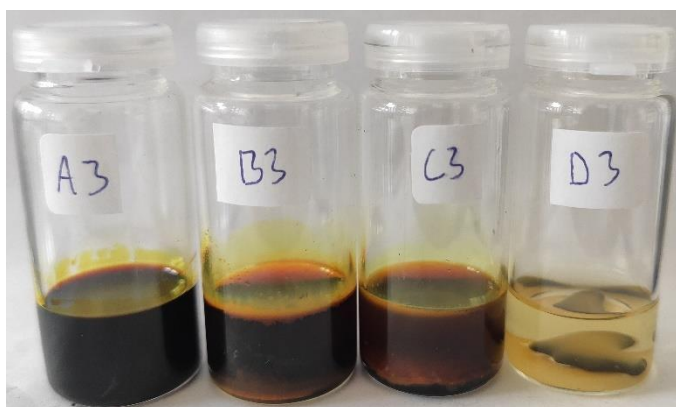
Obrázek 10.14 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 minutách

Tabulka 10.6 Vyhodnocení rozpustnosti vzorku IVS-24 (S:DIB 50:50 hm. %).

IVS-24 (S:DIB 50:50 hm. %), označení lahviček: 3		
Rozpouštědlo	Po 5 minutách	Po 14 dnech
NMP (A1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (černá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
DMF (B1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (oranžovo/žlutá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
DMSO (C1)	Viditelná změna barvy rozpouštědla (hnědá)	Vzorek je viditelně rozpuštěn, na dně zbytky nerozpustné látky, změna barvy rozpouštědla (hnědá)
Ethylacetát (D1)	Náznaky rozpuštění, mírná změna barvy rozpouštědla (žlutá)	Vzorek není rozpuštěn a na jeho povrchu se vytvořila nerozpustná vrstva.



Obrázek 10.15 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 5 minutách



Obrázek 10.16 Test rozpustnosti IVS-24 (S:DIB 60:40 hm. %) po 14 minutách

10.3.1 Rozpuštěnost v NMP

Během testů rozpustnosti se jako nejefektivnější a nejagresivnější rozpouštědlo projevilo NMP. To dokázalo nejen rozpustit všechny vzorky, ale také nejrychleji. Po sérii testů rozpustnosti různých vzorků tak byl proveden ještě jeden experiment. V experimentu bylo zkoumáno množství IVS, které je schopné se v NMP rozpustit za pokojové teploty. Následně bylo NMP zahřáto, čímž se rozpustnost zvýšila a tím bylo umožněno rozpustit další množství IVS. Výsledky experimentu jsou prezentovány na obrázku 10.17.

Jako první byl zkoumán vzorek IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %), který se v předchozích testech projevil jako nejodolnější proti rozpouštění. V počáteční fázi bylo při pokojové teplotě rozpuštěno přibližně 0,59 g/ml, při zahřátí na teplotu 70 °C bylo poté rozpuštěno dalších 0,33 g/ml, celkově tedy 0,92 g/ml.

Druhý zkoumaný vzorek byla IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %). Té se při pokojové teplotě rozpustilo 0,60 g/ml, při následném zahřátí na teplotu 70 °C dalších 0,40 g/ml, celková rozpustnost byla tedy 1,00 g/ml.

U obou vzorků však nebyla IVS rozpuštěna kompletně, stejně jako v předchozích experimentech se i zde separovala nerozpustná složka a během míchání tak docházelo tak k disperzi. Po ustálení se nerozpustná složka usadila na dně lahvičky a došlo tak k vytvoření dvou vrstev. V horní vrstvě se nachází nasycené NMP, které během experimentu výrazně zhoustlo a v dolní vrstvě pak zbytky nerozpustné složky IVS. Nutno dodat, že po zahřátí IVS-24 změnila barvu a na obrázku 10.17 již nejsou dvě vrstvy patrné. Avšak vyšlo najevo, že nerozpustná složka se v lahvičce stále nacházela ve stejném množství.



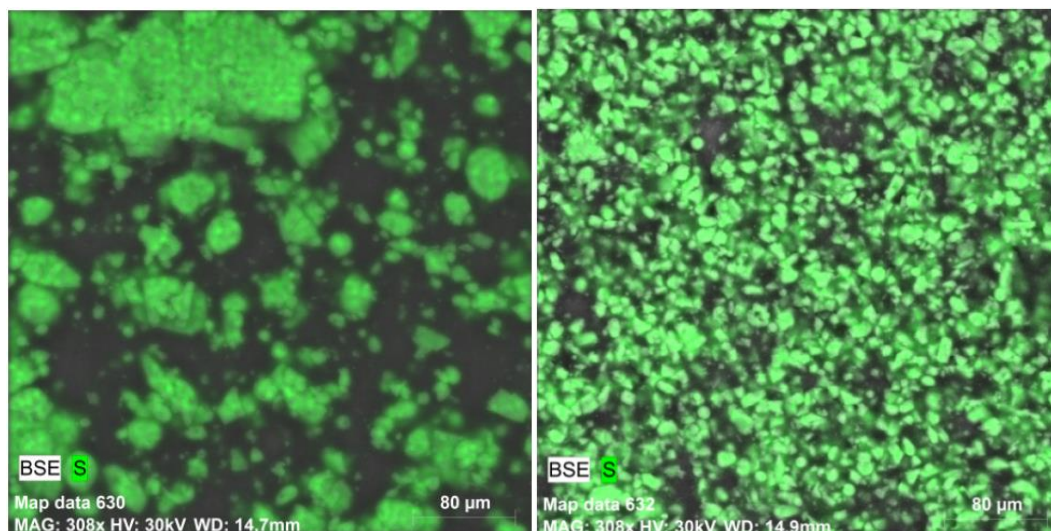
Obrázek 10.17 Nalevo: rozpuštěná IVS-R v NMP za pokojové a za teploty 70 °C. Napravo: rozpuštěná IVS-24 v NMP za pokojové teploty a za teploty 70 °C.

10.4 Snímky ze SEM

Pro ověření vlastností elektrod s IVS bylo nutné nalézt vhodný výrobní postup pro jejich přípravu. Jako největší problém se při přípravě elektrodových past ukázala tvorba velkých částic a aglomerátů, které se po nanesení na proudový kolektor odlupovaly a narušovaly tak integritu a celistvost nanesené vrstvy. Jakmile byl tento problém částečně vyřešen a aglomeráty již nebylo možné pozorovat pouhým okem, tak byly elektrody zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Pro ověření výrobního postupu byly vybrány dvě elektrody, které obsahovaly IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %) a byly vyrobeny ze stejné elektrodové pasty. Pasta byla nejdříve míchána na planetárním mlýnu po dobu 8 hodin rychlostí 350 ot/min společně s pěti kuličkami o průměru 10 mm. Po této době byl odebrán vzorek pasty a z něj byla vyrobena první elektroda. Zbytek elektrodové pasty byl poté přemístěn na magnetickou míchačku, kde byla směs míchána rychlostí 500 ot/min dalších několik dní. Z ní byla vyrobena druhá zkoumaná elektroda. Obě elektrody byly poté zalisovány silou 1600 kg/cm^2 .

Snímky obou elektrod lze vidět na obrázku 10.36. Napravo se nachází elektroda vyrobená z pasty míchané pouze na planetárním mlýnu. Nalevo se pak nachází elektroda vyrobená z pasty, která byla míchána v planetárním mlýnu a poté na magnetické míchačce. Ze snímku je patrné, že po míchání na planetárním mlýnu nebyla IVS rovnoměrně rozprostřena a tvořila větší shluky, naopak struktura druhé elektrody vypadá již výrazně lépe, jelikož IVS již netvoří shluky a její částice jsou rozmístěné rovnoměrněji. Z toho důvodu byla magnetická míchačka zařazena do výrobního postupu.



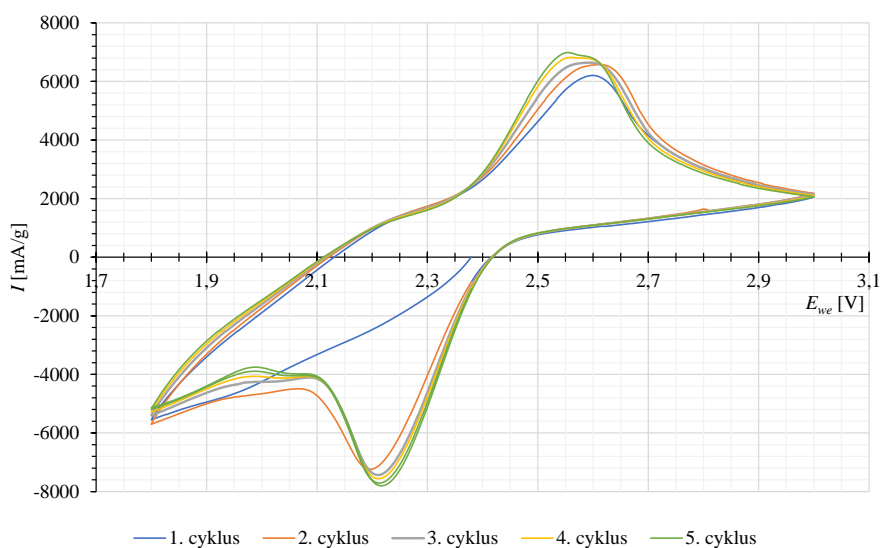
Obrázek 10.18 Snímky elektrod s IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %).
Napravo: prvková mapa elektrody po planetárním mlýnu.
Nalevo: prvková mapa elektrody po planetárním mlýnu +
magnetické míchačce.

10.5 Charakterizace elektrodového materiálu

10.5.1 S:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)

Elektroda s elementární sírou byla vytvořena pro srovnání k ostatním zkoumaným elektrodám, které obsahují IVS. Její celková hmotnost byla 16,8 mg a hmotnost aktivního materiálu byla 1,92 mg. Po sestavení článku byla provedena elektrochemická impedanční spektroskopie v rozsahu 100 mHz až 1 MHz a amplitudou 10 mV. Následovala cyklická voltametrie se pěti cykly s potenciálovým oknem 1,8 V až 3,0 V a skenovací rychlostí 5 mV/s.

Z výsledku patrných na obr 10.19 lze usoudit, že byla elektroda stabilní a neprocházela ději, které by naznačovaly rychlou ztrátu životnosti, jelikož se průběhy jednotlivých cyklů téměř překrývají. Tvar křivek sice neodpovídá typickým průběhům Li-S akumulátorů, ale to je pravděpodobně způsobeno vysokou skenovací rychlostí. I tak lze pozorovat dva vrcholy – jeden v nabíjecí části a jeden ve vybíjecí. Nabíjecí vrchol při prvním cyklu dosahuje hodnot proudu 6204,95 mA/g při potenciálu 2,60 V. Při pátém cyklu je poté hodnota proudu 6986,70 mA/g při potenciálu 2,55 V. Vybíjecí vrchol při druhém cyklu dosahuje hodnot proudu -7241,30 mA/g při potenciálu 2,20 V. Při pátém cyklu je poté hodnota proudu -7710,00 mA/g při potenciálu 2,21 V.

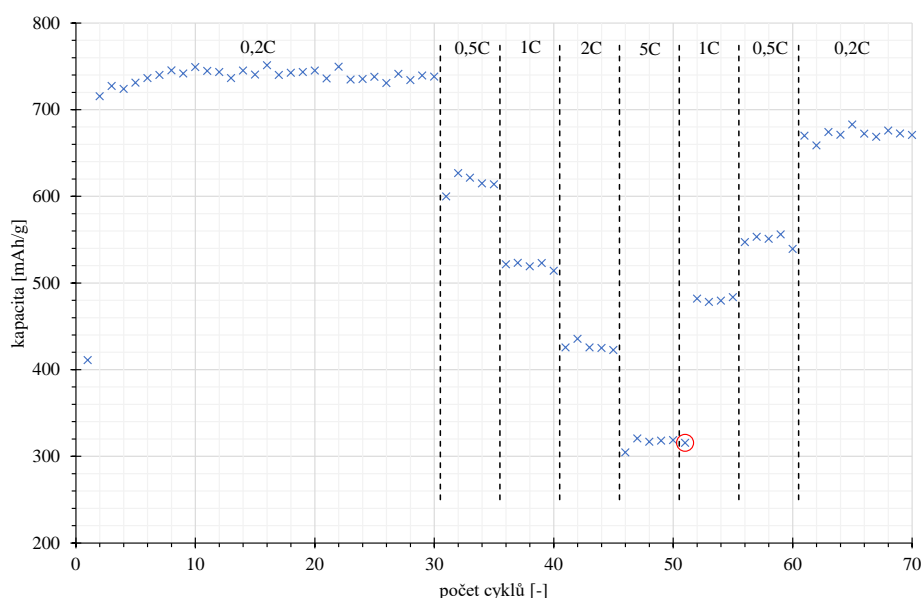


Obrázek 10.19 Voltamogram vzorku S:Super P:CMC.

Před dlouhodobým cyklováním bylo potřeba znát skutečnou kapacitu článku, následovalo tedy galvanostatické cyklování s potenciálovým limitem 1,6 V až 2,8 V. Bylo provedeno měření dvou cyklů při nabíjecím/vybíjecím proudu 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 900 mAh/g. Tímto způsobem byla počáteční kapacita stanovena na 538,34 mAh/g. Kapacita je vztažena k hmotnosti elementární síry obsažené v elektrodě. Z této kapacity následně vycházelo nastavení proudů pro dlouhodobé cyklování.

Během dlouhodobého cyklování bylo provedeno celkem 70 cyklů při různých nabíjecích/vybíjecích proudech. Konkrétně se jednalo o sady 0,2C (3x10 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 2C (5 cyklů), 5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a na závěr 0,2C (10 cyklů).

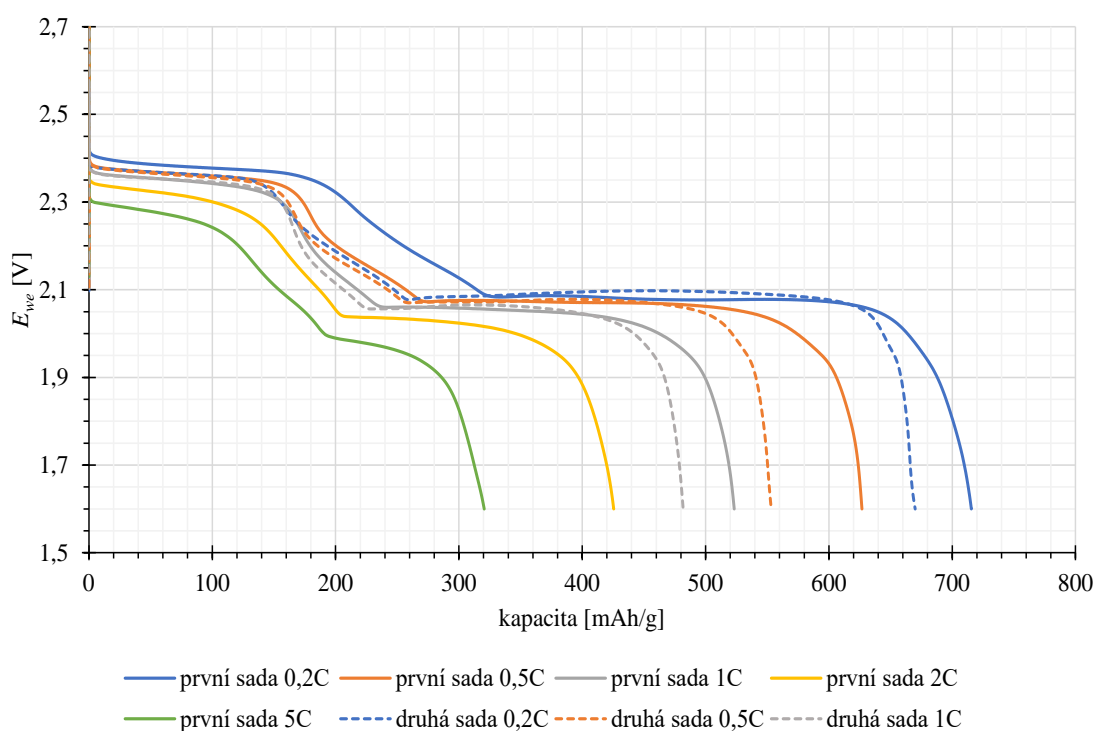
Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázku 10.20. V počáteční fázi 0,2C lze pozorovat nárůst kapacity, což je způsobeno formováním elektrody. Za zmínku stojí také zmínit některé první cykly jednotlivých bloků, které mají výrazně nižší kapacitu. Tento jev je způsoben kombinací samovybití při prodlevách a měření elektrochemické impedanční spektroskopie. V některých dalších cyklech není samovybití patrné, ale to může být způsobeno malou prodlevou mezi měřeními. Výjimku tvoří 51. cyklus (na obrázku označen v červeném kroužku), tedy první cyklus druhé sady 1C měření. Tento cyklus byl ovlivněn změnou nastaveného proudu během jeho měření. Ze zmíněných důvodů byly první cykly jednotlivých sad vyřazeny z dalších vyhodnocení.



Obrázek 10.20 Průběh galvanostatického cyklování vzorku S:Super P:CMC.

Podrobněji jsou vybíjecí průběhy jednotlivých sad zobrazeny na obrázku 10.21 a pro přehlednost také v tabulce 10.7. Z nich je zřejmé, že kapacita článku je závislá na C a to tak, že při nižších C je dosahováno vyšších kapacit a naopak. Na začátku 0,2C dosahovala kapacita hodnot 715,53 mAh/g, ale při 5C pouze 320,53 mAh/g, což znamená 55,20 % úbytek kapacity oproti počátečnímu cyklu. Rozdíl kapacit mezi první sadou 0,2C a druhou sadou 0,2C cyklováním je 45,55 mAh/g, což představuje úbytek kapacity 6,37% během 70 cyklů.

Z obrázku 10.21 je taktéž patrná změna napětí jednotlivých plat. Napětí prvního plata se pohybuje v rozmezí od 2,30 V do 2,40 V. U druhého plata se napětí pohybuje v rozmezí od 1,95 V do 2,05 V. Velikost napětí obou plat je závislé na nabíjecích/vybíjecích proudech a to tak, že nižší C dosahují vyššího napětí a naopak.

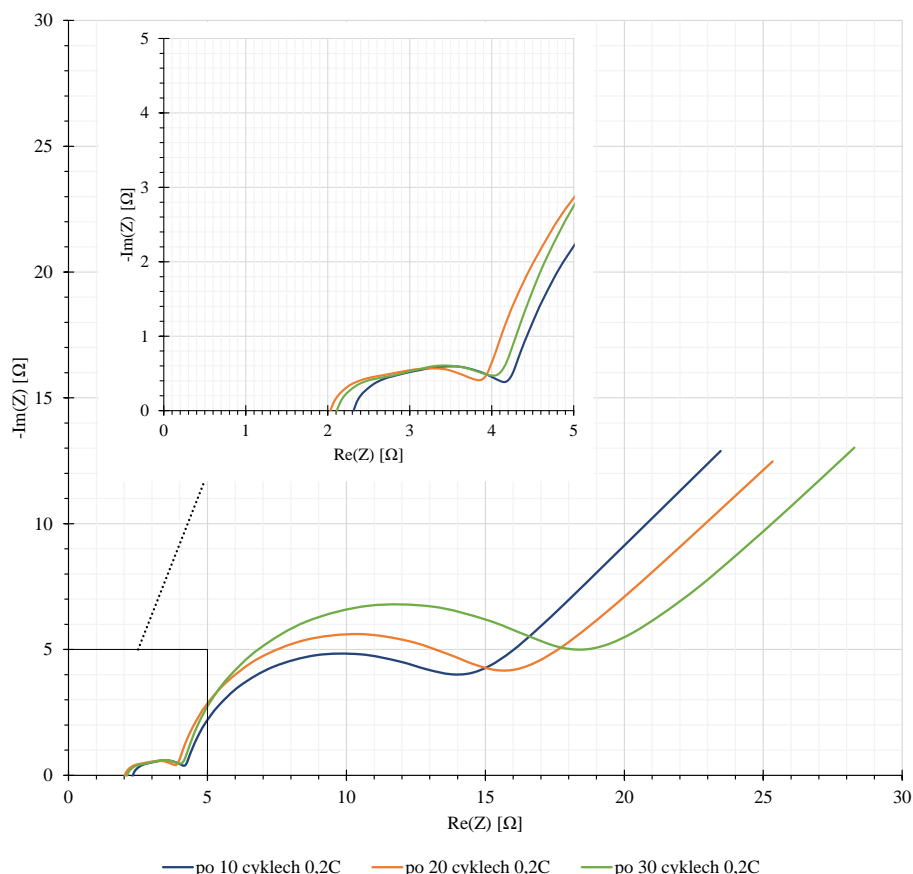


Obrázek 10.21 Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku S:Super P:CMC.

Tabulka 10.7 Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek S:Super P:CMC.

sada [-]	cyklus [-]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [mAh/g]	Δ kapacity [%]
první 0,2C	2.	715,53	vztažný cyklus	
	30.	738,12	+22,58	+3,16
první 0,5C	32.	626,83	-88,71	-12,40
	35.	613,92	-101,61	-14,20
první 1C	37.	523,25	-192,28	-26,87
	40.	514,11	-201,42	-28,15
první 2C	42.	435,60	-279,93	-39,12
	45.	422,69	-292,84	-40,93
první 5C	47.	320,53	-395,00	-55,20
	50.	318,64	-396,90	-55,47
druhá 1C	52.	481,84	-233,69	-32,66
	55.	483,67	-231,86	-32,40
druhá 0,5C	57.	553,27	-162,27	-22,68
	60.	539,20	-176,33	-24,64
druhá 0,2C	62.	658,70	-56,83	-7,94
	70.	670,67	-44,86	-6,27

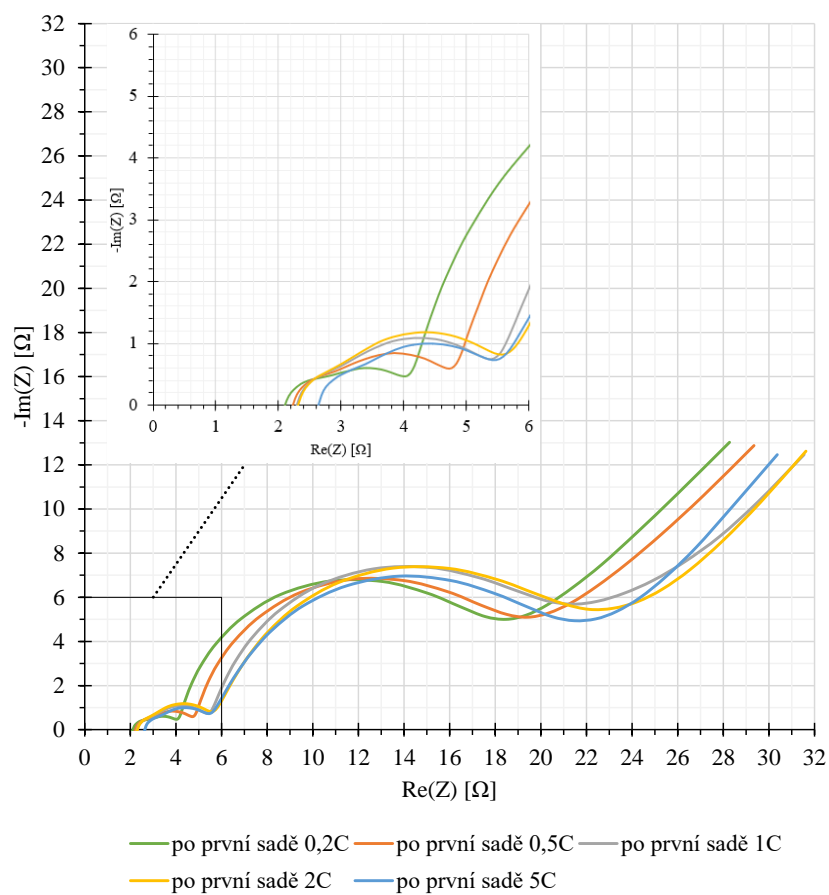
Během dlouhodobého cyklování byla mezi měřeními také zařazena elektrochemická impedanční spektroskopie v rozsahu 100 mHz až 1 MHz, která se prováděla na začátku a na konci každého sady a také po 10 cyklech první 0,2C sady. Na obrázku 10.22 jsou zobrazena měření provedená během první sady 0,2C a to vždy po 10 cyklech. Z výsledků je patrné, že odpor elektrolytu (R_e) se pohyboval v rozmezí 2,03 Ω až 2,32 Ω . Hodnota R_e se neměnila lineárně ale po 20 cyklech se zmenšil a poté nepatrně vzrostla avšak nepřesáhla původní hodnotu R_e , která byla naměřena po 10 cyklech. Také lze pozorovat zvětšování druhého půlkruhu v průběhu cyklování.



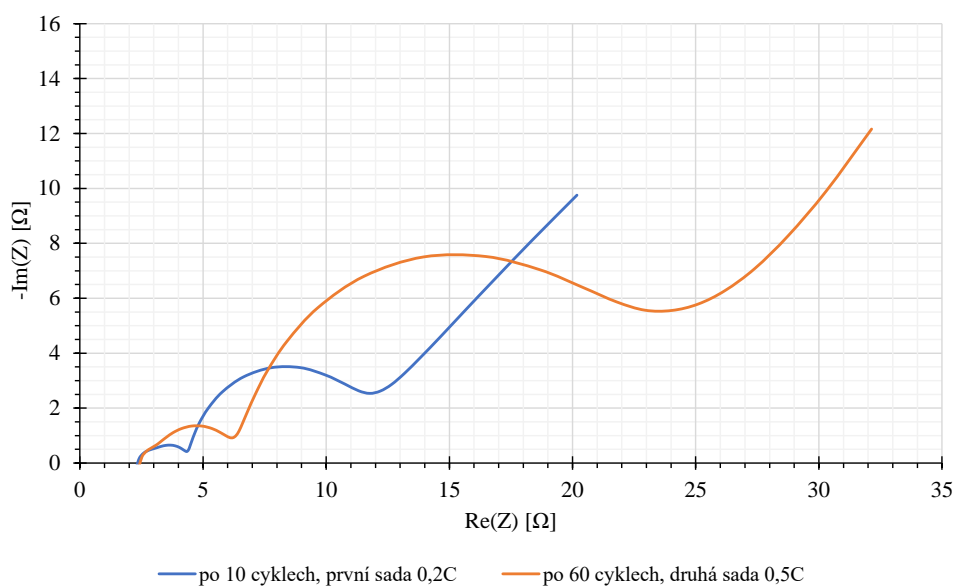
Obrázek 10.22 Průběh EIS po sestavení článku a průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek S:Super P:CMC.

Na obrázku 10.23 jsou poté zobrazeny naměřené průběhy EIS pro různé proudy. Zkoumaný parametr R_e rostl společně s nastaveným proudem a během první sady 5C dosáhl hodnoty 2,63 Ω , což byla zároveň největší naměřená hodnota během měření. Hodnota R_e poté klesala a na konci druhé sady 0,5C byl jeho hodnota 2,44 Ω .

Na obrázku 10.24 jsou poté zobrazeny dva průběhy, konkrétněji po 10 cyklech a po 60 cyklech. Z průběhů je patrné, že parametr R_e se téměř nezměnil avšak další parametry ano, jelikož se půlkružnice v průběhu cyklování značně zvětšily. Nutno podotknout, že křivka po 10 cyklech byla měřena po sadě 0,2C, avšak křivka po 60 cyklech byla sada 0,5C. Důvod k tomuto kroku byl poškozený soubor s daty EIS měřené po 70 cyklech.



Obrázek 10.23 Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek S:Super P:CMC.

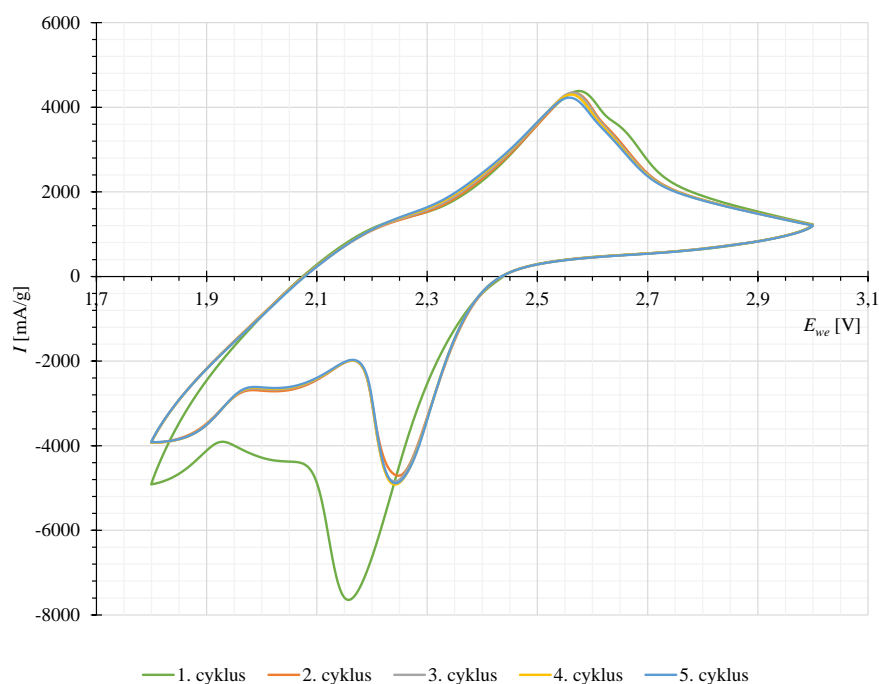


Obrázek 10.24 Průběhy EIS vzorku S:Super P:CMC po 10 a po 60 cyklech.

10.5.2 IVS-R:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)

Další zkoumaný článek obsahoval elektrodu s IVS-R (S:DIB 70:30 hm. %). Tento materiál byl zvolen na základě předchozích experimentů rozpustnosti, kde bylo zjištěno, že vzorky s menším obsahem DIBu jsou odolnější proti rozpuštění. Celková hmotnost elektrody byla 20,7 mg a hmotnost aktivního materiálu byla 2,98 mg.

Po sestavení cely byla provedena cyklická voltametrie s pěti cykly s potenciálovým oknem 1,8 V až 3,0 V a skenovací rychlostí 5 mV/s. Její výsledky jsou na obrázku 10.25. Z naměřených hodnot je patrné, že po prvním cyklu byl materiál již stabilní, protože se zbytek cyklů téměř dokonale překrýval. Tvarově se naměřené průběhy již více blíží klasickým a očekávaným průběhům Li-S akumulátorů, protože se ve vybíjecí části objevují již dva výrazné vrcholy. Vrchol v nabíjecí části prvního cyklu dosahuje hodnot proudu 4383,83 mA/g při potenciálu 2,58 V. Při pátém cyklu dosahuje hodnota proudu 4227,70 mA/g při potenciálu 2,56 V. U vybíjecí částí voltamogramu je situace složitější, protože se první cyklus výrazně odlišuje od zbytku průběhů. Jeho větší vrchol dosahoval hodnot proudu -7644,20 mA/g při potenciálu 2,16 V. Při druhém cyklu je hodnota proudu -4708,25 mA/g při potenciálu 2,25 V. V posledním cyklu dosahoval větší vybíjecí vrchol hodnot proudu -4882,54 mA/g při potenciálu 2,24 V.

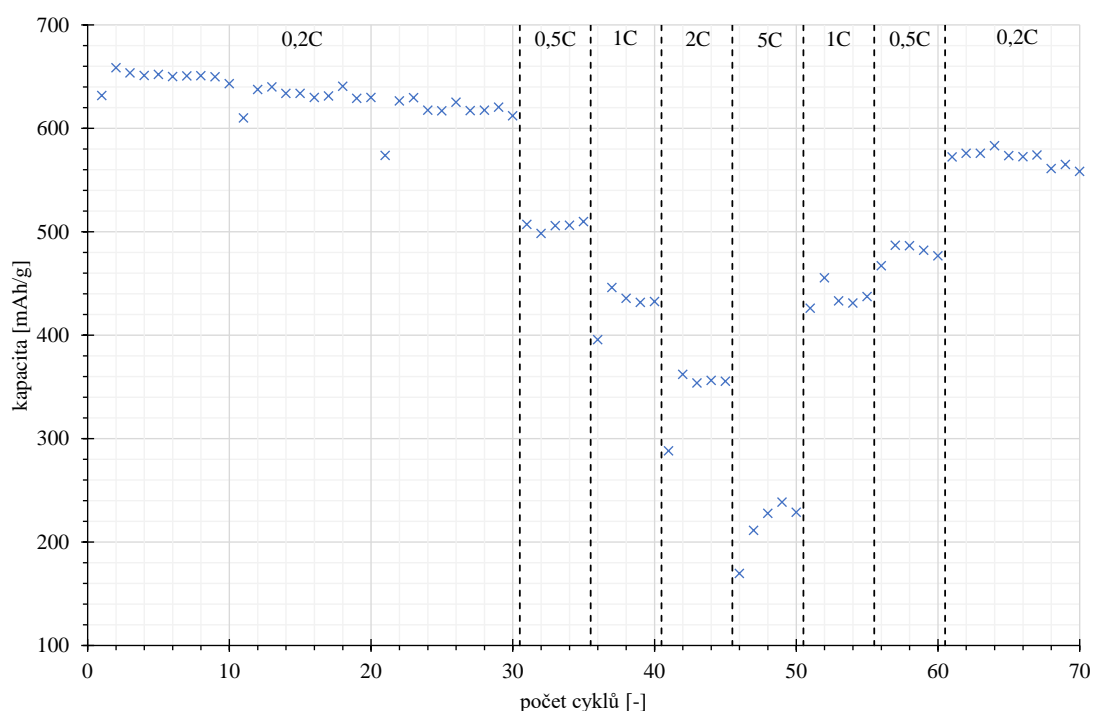


Obrázek 10.25 Voltamogram vzorku IVS-R:Super P:CMC.

Pro stanovení skutečné kapacity byly provedeny dva cykly GCLP s potenciálovým limitem 1,6 V až 2,8 V a proudem 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 900 mAh/g. Tímto způsobem byla počáteční kapacita stanovena na hodnotu 484,78 mAh/g. Kapacita je vztažena k hmotnosti elementární síry obsažené v elektrodě. Z této kapacity následně vycházelo nastavení proudů pro dlouhodobé cyklování.

Během dlouhodobého cyklování bylo provedeno celkem 70 cyklů při různých nabíjecích/vybíjecích proudech. Konkrétně se jednalo o sady 0,2C (3x10 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 2C (5 cyklů), 5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a na závěr 0,2C (10 cyklů).

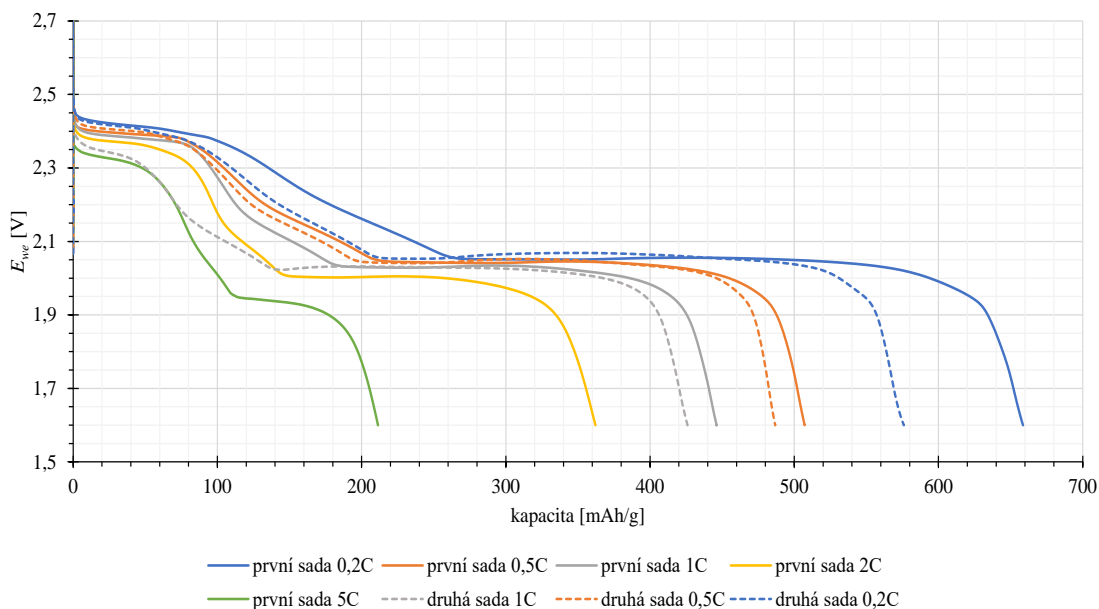
Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázku 10.26. Některé první cykly jednotlivých bloků mají stejně, jako u předchozího vzorku výrazně nižší kapacitu a z toho důvodu byly všechny první cykly jednotlivých sad z vyhodnocení vyřazeny. Tento jev byl stejně jako v předchozím případě způsoben kombinací samovybíjení při prodlevách a měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Z naměřených výsledků je patrné, že při první sadě 0,2C kapacita postupně klesala z původní hodnoty 658,60 mAh/g na 612,06 mAh/g, což představuje úbytek 46,54 mAh/g během 30 cyklů.



Obrázek 10.26 Průběh galvanostatického cyklování vzorku IVS-R:Super P:CMC.

Podrobněji jsou vybíjecí průběhy jednotlivých sad zobrazeny na obrázku 10.27 a celkový přehled jednotlivých kapacit poté v tabulce 10.8. Z té je zřejmé, že kapacita článku je závislá na C a to tak, že při nižších C je dosahováno vyšších kapacit a naopak. Na začátku první sady 0,2C dosahovala kapacita hodnot 658,60 mAh/g, ale při začátku 5C pouze 211,37 mAh/g, což znamená 67,91% úbytek kapacity oproti vztažnému cyklu. Rozdíl kapacit mezi začátkem první 0,2C sady a koncem druhé 0,2C sady (mezi 2. a 70. cyklem měření) je 100,22 mAh/g, což představuje 15,22% úbytek kapacity v průběhu 70 cyklů.

Z obrázku 10.27 je taktéž patrná změna napětí jednotlivých plat. Napětí prvního plata se pohybuje v rozmezí od 2,30 V do 2,45 V. U druhého plata se napětí pohybuje v rozmezí od 1,92 V do 2,07 V. Velikost napětí obou plat je závislé na nabíjecích/vybíjecích proudech a to tak, že nižší C dosahují vyššího napětí a naopak.

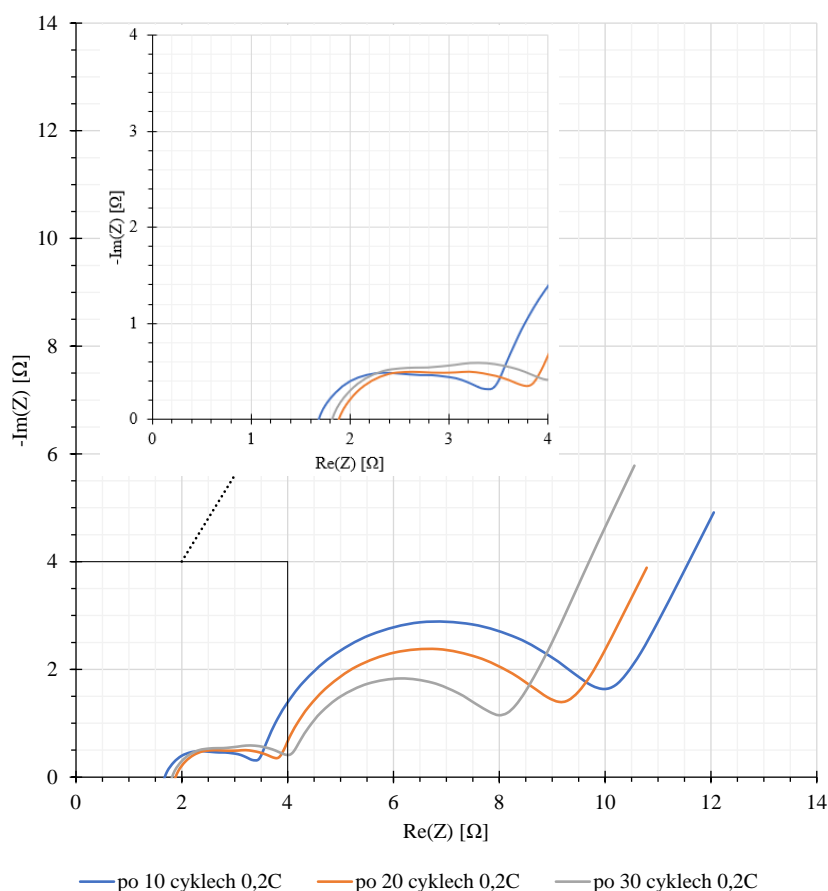


Obrázek 10.27 Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku IVS-R:Super P:CMC.

Tabulka 10.8 Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.

sada [-]	cyklus [-]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [mAh/g]	Δ kapacity [%]
první 0,2C	2.	658,60	vztažený cyklus	
	30.	612,06	-46,54	-7,07
první 0,5C	32.	507,21	-151,39	-22,99
	35.	509,80	-148,80	-22,59
první 1C	37.	446,17	-212,42	-32,25
	40.	432,63	-225,97	-34,31
první 2C	42.	362,15	-296,45	-45,01
	45.	355,37	-303,23	-46,04
první 5C	47.	211,37	-447,22	-67,91
	50.	228,86	-429,74	-65,25
druhá 1C	52.	425,98	-232,61	-35,32
	55.	437,23	-221,37	-33,61
druhá 0,5C	57.	486,84	-171,76	-26,08
	60.	476,73	-181,87	-27,61
druhá 0,2C	62.	575,98	-82,62	-12,54
	70.	558,37	-100,22	-15,22

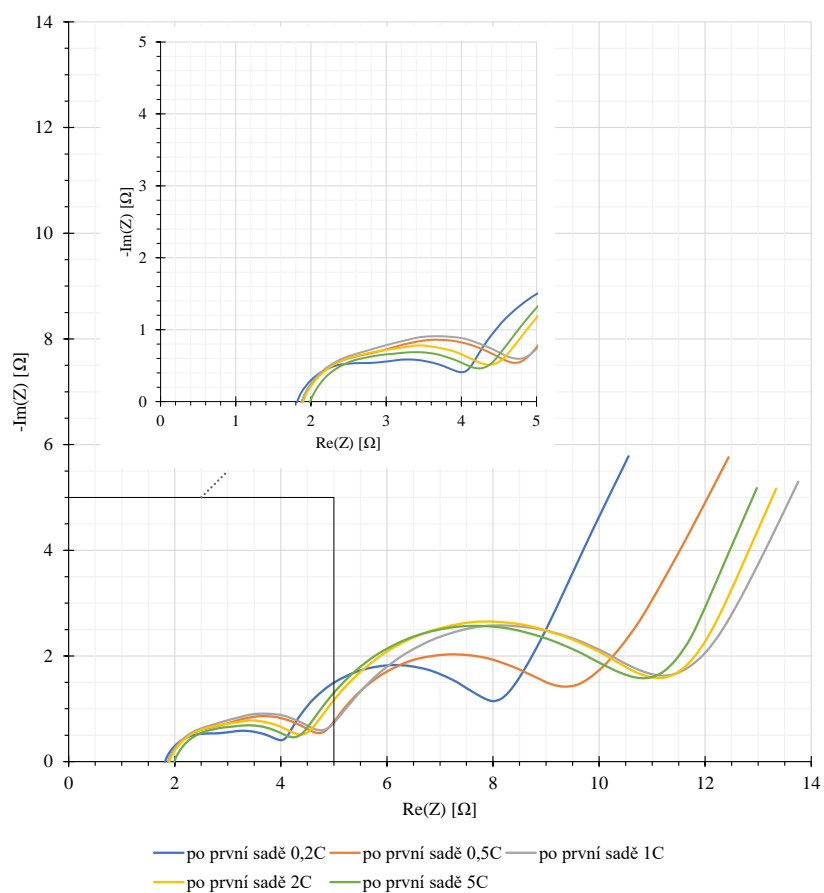
Stejně jako u předchozího vzorku, bylo i zde provedeno měření EIS v rozsahu 100 mHz až 1 MHz a amplitudou 10 mV vždy před a po jednotlivých sadách a po 10 cyklech úvodní 0,2C sady. Výsledky tohoto měření jsou prezentovány na obrázku 10.28. Z nich je patrné, že po 10 cyklech byla hodnota Re 1,64 Ω . Tato hodnota se během dalších 10 cyklů zvětšila na hodnotu 1,88 Ω , ale během dalších 10 cyklů klesla na hodnotu 1,82 Ω . V průběhu prvních 30 cyklů se také výrazně zmenšoval poloměr druhé kružnice.



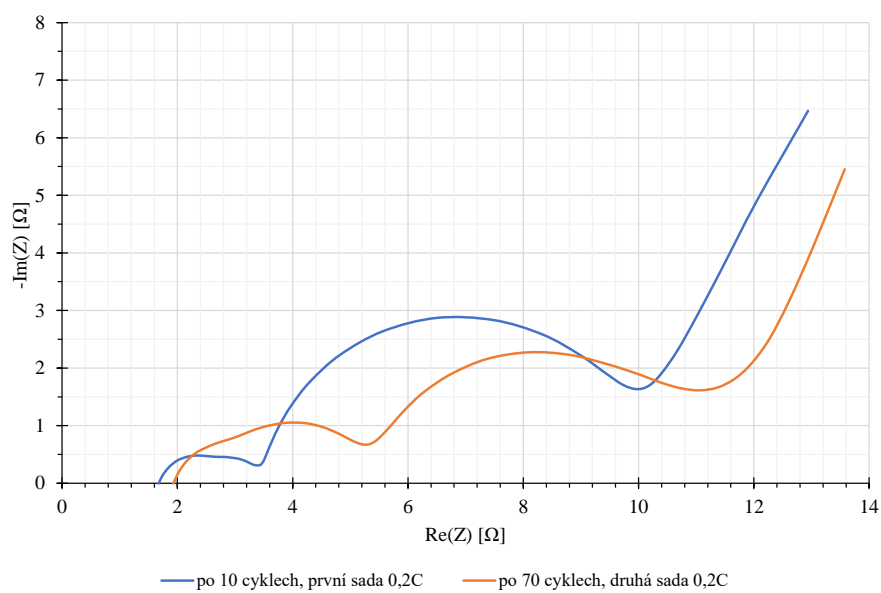
Obrázek 10.28 Průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.

Průběhy EIS dalších proudových sad jsou vyneseny na obrázku 10.29. z obrázku vyplývá, že Re dosáhl během sady 5C hodnoty 1,99 Ω a lze tedy říci, že se v průběhu měření rostla jeho hodnota jen málo. Dále lze pozorovat zvětšování druhé kružnice až do sady 1C. Druhá půlkružnice sad 1C, 2C a 5C se od sebe navzájem lišily jen málo.

Na obrázku 10.30 jsou pak vyneseny průběhy EIS po 10 cyklech a po 70 cyklech. Oba tyto průběhy byly naměřené po sadě 0,2C. Po 10 cyklech dosahovalo Re hodnoty 1,64 Ω , po dalších 60 cyklech byla tato hodnota 1,94 Ω , což představuje nárůst pouhých 0,3 Ω v průběhu cyklování. Během cyklování se však výrazně zvětšila první kružnice a naopak druhá se mírně zmenšila.



Obrázek 10.29 Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek IVS-R:Super P:CMC.

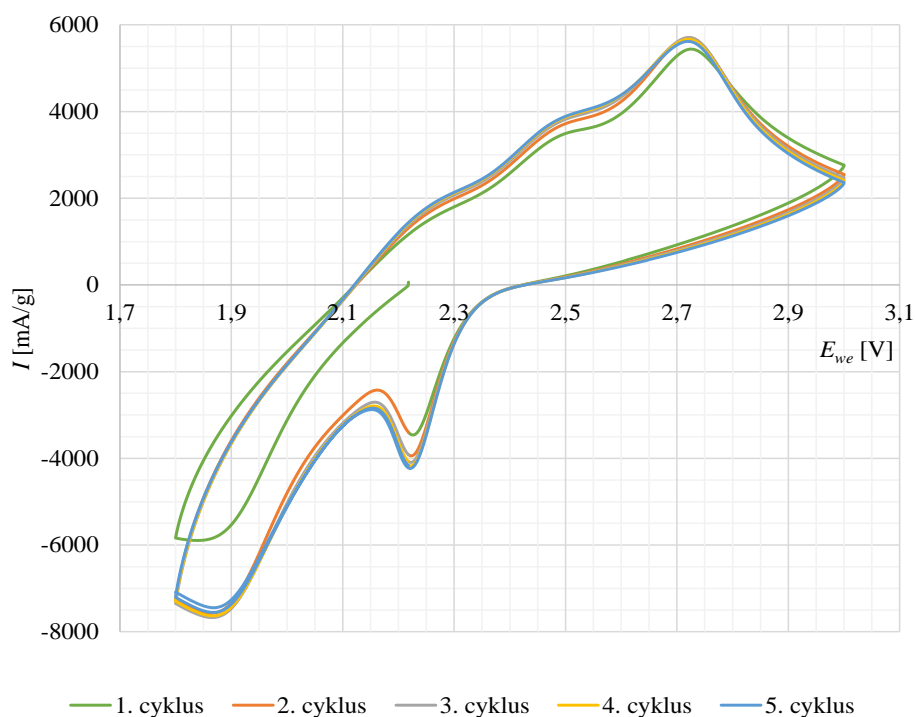


Obrázek 10.30 Průběhy EIS vzorku IVS-R:Super P:CMC po 10 a po 70 cyklech.

10.5.3 IVS-24:Super P:CMC (60:30:10 hm. %)

Posledním zkoumaným vzorkem byla elektroda s IVS-24 (S:DIB 70:30 hm. %). Poměr vstupních prekurzorů byl zvolený podle předchozího vzorku, aby bylo možné porovnat materiály se stejným poměrem S:DIB. Celková hmotnost elektrody byla 15,6 mg a hmotnost aktivního materiálu byla 0,84 mg.

Stejně jako u předchozích vzorků byla jako první provedena CV s potenciálovým oknem 1,80V až 3,0 V se skenovací rychlostí 5 mV/s. Její výsledky jsou zobrazeny na obrázku 10.33. Z naměřených průběhů je patrné, že byl materiál stabilní, jelikož se křivky po prvním cyklu téměř dokonale překrývají. Dále lze říci, že se křivky podobají obvyklému tvaru Li-S akumulátorů, protože mají ve vybíjecí části dva výrazné vrcholy. Vrchol v nabíjecí části dosahoval během prvního cyklu hodnot 5441 mA/g při potenciálu 2,73 V. V pátém cyklu dosahoval proud hodnot 5618 mA/g při potenciálu 2,72 V. U prvního vybíjecího cyklu byla hodnota proudu prvního vrcholu -5894 mA/g při potenciálu 1,84 V, druhý vrcholek dosahoval hodnot -3460 mA/g při potenciálu 2,23 V. v pátém cyklu dosahoval první vybíjecí vrchol hodnot -7555 mA/g při potenciálu 1,87 V, druhý vrcholek pak -4233 mA/g při potenciálu 2,22 V.

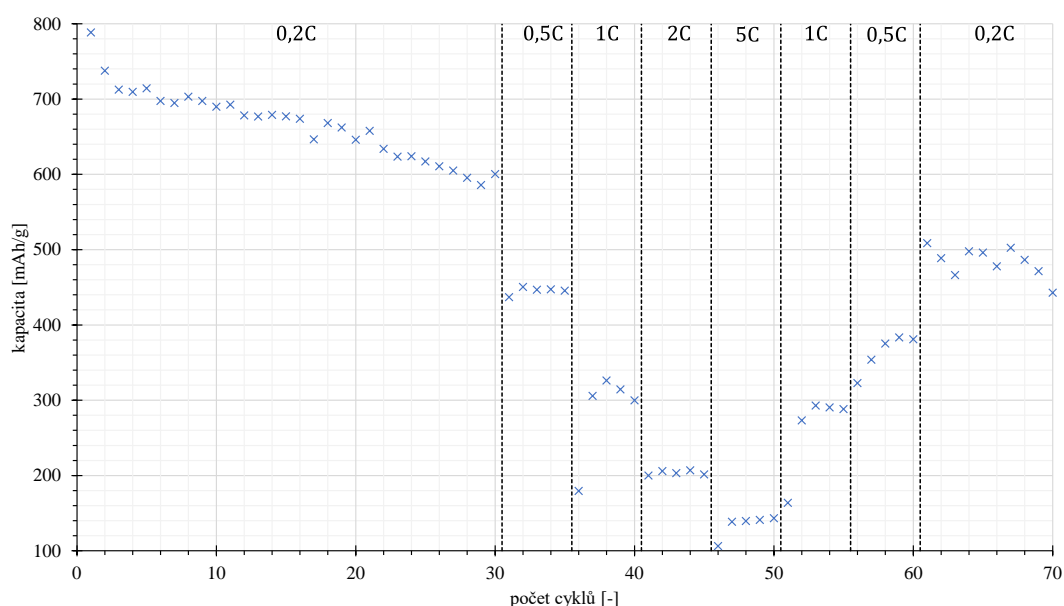


Obrázek 10.31 Voltamogram vzorku IVS-24:Super P:CMC.

Pro stanovení skutečné kapacity byly provedeny dva cykly GCLP s potenciálovým limitem 1,6 V až 2,8 V a proudem 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 900 mAh/g. Tímto způsobem byla počáteční kapacita stanovena na hodnotu 770,17 mAh/g. Kapacita je vztažena k hmotnosti elementární síry obsažené v elektrodě. Z této kapacity následně vycházelo nastavení proudů pro dlouhodobé cyklování.

Během dlouhodobého cyklování bylo provedeno celkem stejně jako v předchozích měřeních 70 cyklů při různých nabíjecích/vybíjecích proudech. Konkrétně se jednalo o sady 0,2C (3x10 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 2C (5 cyklů), 5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a na závěr 0,2C (10 cyklů).

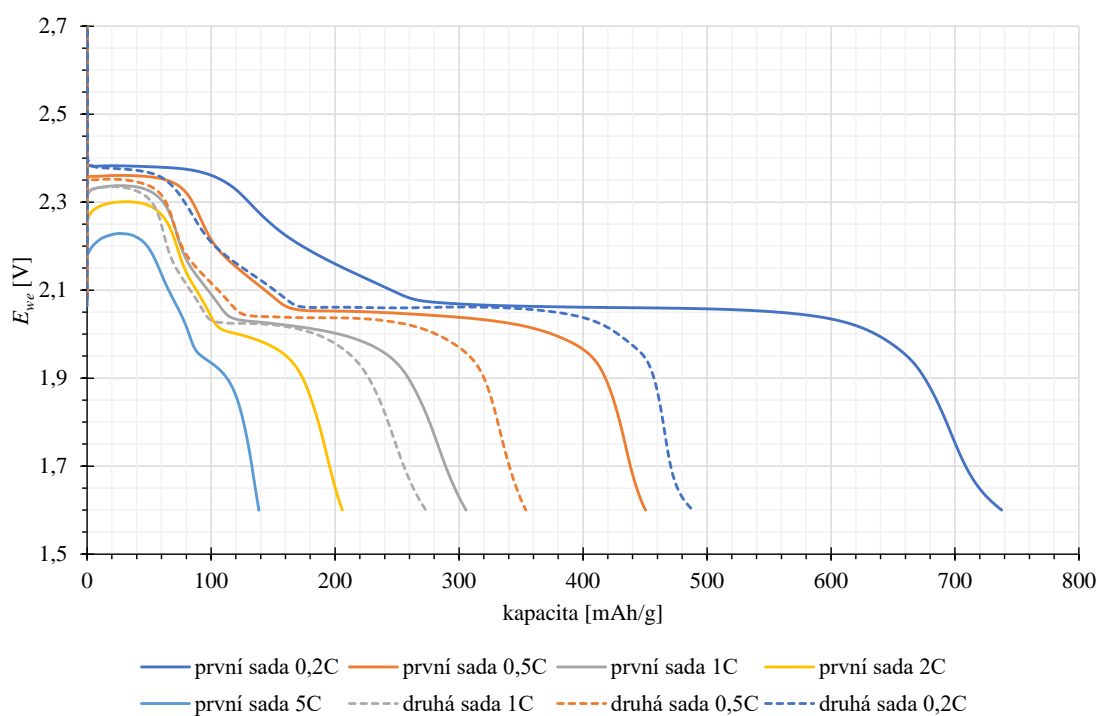
Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázku 10.32. Některé první cykly jednotlivých bloků mají stejně, jako u předchozích vzorků výrazně nižší kapacitu a z toho důvodu byly první cykly jednotlivých bloků z vyhodnocení vyřazeny. Tento jev byl stejně jako v předchozích případech způsoben kombinací samovybíjení při prodlevách a měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Z naměřených výsledků je patrné, že při první sadě 0,2C kapacita postupně klesala z původní hodnoty 737,61 mAh/g na 600,44 mAh/g, což představuje úbytek kapacity 137,16 mAh/g během 30 cyklů.



Obrázek 10.32 Průběh galvanostatického cyklování vzorku IVS-24:Super P:CMC.

Vybíjecí průběhy jednotlivých sad jsou podrobněji zobrazeny na obrázku 10.33 a také uvedeny v tabulce 10.12. Z nich vyplývá stejná závislost kapacity na vybíjecích/nabíjecích proudech, jako u předchozích vzorků, tedy že při větších C je dosahováno nižších kapacit a naopak. Ztráta kapacity během sady 5C oproti vztažnému cyklu činila 599,03 mAh/g, což představuje ztrátu 81,21% původní kapacity. Rozdíl kapacit mezi 2. a 70. cyklem měření byl 294,56 mAh/g, což představuje 39,97% ztrátu kapacity v průběhu 70 cyklů.

Z obrázku 10.36 je dále patrná změna napětí jednotlivých plat. Napětí prvního plata se pohybovalo v rozmezí 2,15 V do 2,4 V. Napětí druhého plata se pak pohybovalo v rozmezí 1,95 V až 2,1 V. Dále lze pozorovat deformaci křivek vyšších proudů, konkrétně proudů 2C a 5C. První plato těchto proudů je značně zakulacené a odlišuje se tak od klasických průběhů. Druhé plato těchto proudů naopak téměř zaniklo.

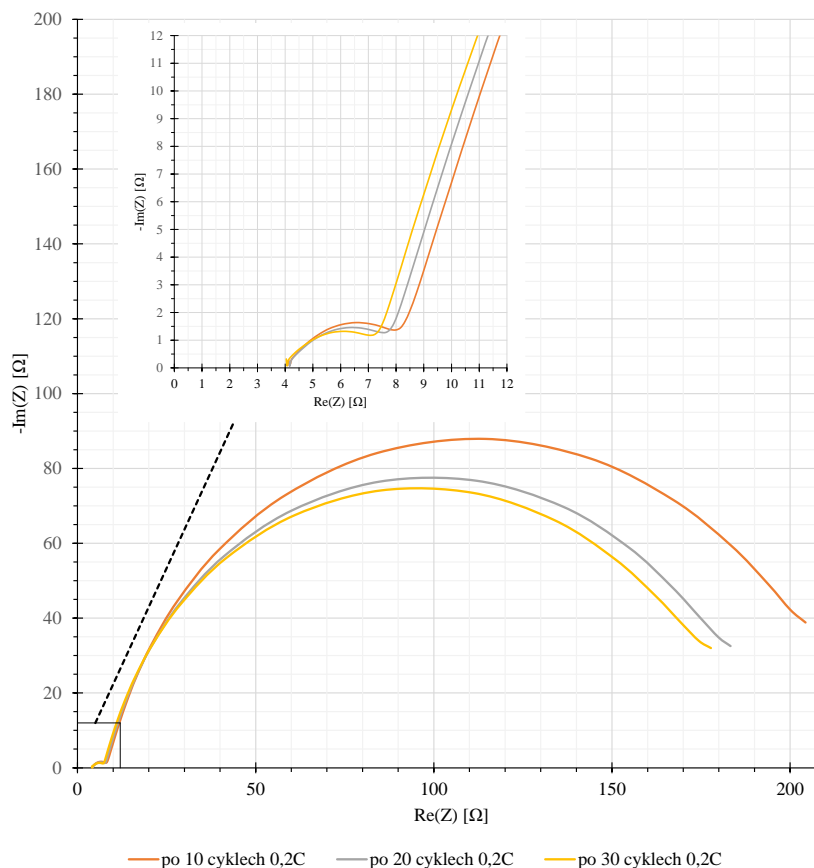


Obrázek 10.33 Průběhy vybíjecích cyklů jednotlivých měřených sad vzorku IVS-24:Super P:CMC.

Tabulka 10.9 Hodnoty dosažených kapacit během jednotlivých sad měření pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.

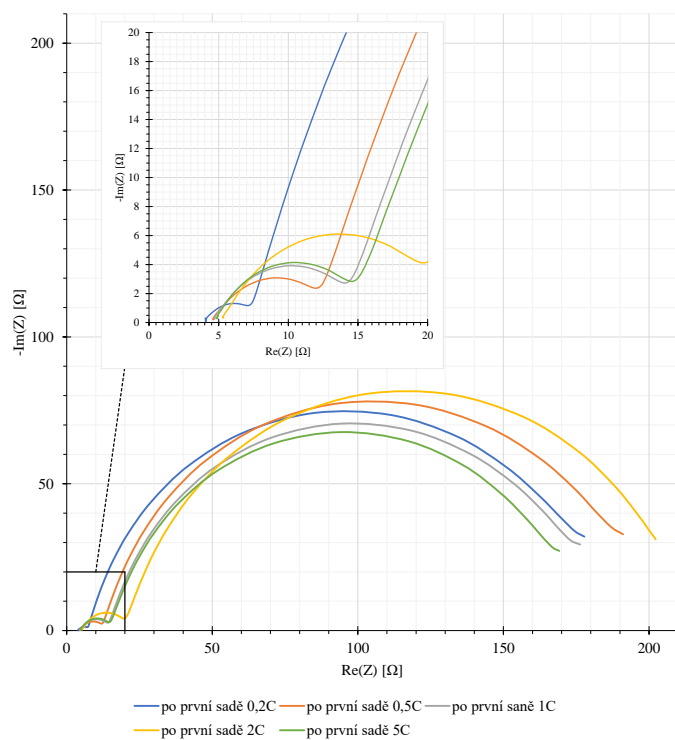
sada [-]	cyklus [-]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [mAh/g]	Δ kapacity [%]
první 0,2C	2.	737,61	vztažný cyklus	
	30.	600,44	-137,16	-18,60
první 0,5C	32.	450,38	-287,23	-38,94
	35.	445,53	-292,08	-39,60
první 1C	37.	305,65	-431,96	-58,56
	40.	299,87	-437,73	-59,35
první 2C	42.	205,89	-531,71	-72,09
	45.	201,44	-536,17	-72,69
první 5C	47.	138,57	-599,03	-81,21
	50.	143,14	-594,46	-80,59
druhá 1C	52.	273,24	-464,36	-62,96
	55.	288,31	-449,29	-60,91
druhá 0,5C	57.	353,86	-383,75	-52,03
	60.	380,99	-356,61	-48,35
druhá 0,2C	62.	488,58	-249,03	-33,76
	70.	442,75	-294,86	-39,97

Stejně jako u předchozích vzorků byla měřena EIS v průběhu cyklování v rozsahu 100 mHz až 1 MHz a amplitudou 10 mV. Na obrázku 10.34 jsou zobrazeny průběhy EIS po 10, 20 a 30 cyklech během první sady 0,2C. Odpor elektrolytu R_e se pohyboval kolem hodnoty 4,14 Ω . Také lze pozorovat, že obě půlkružnice jsou po 30 cyklech menší.

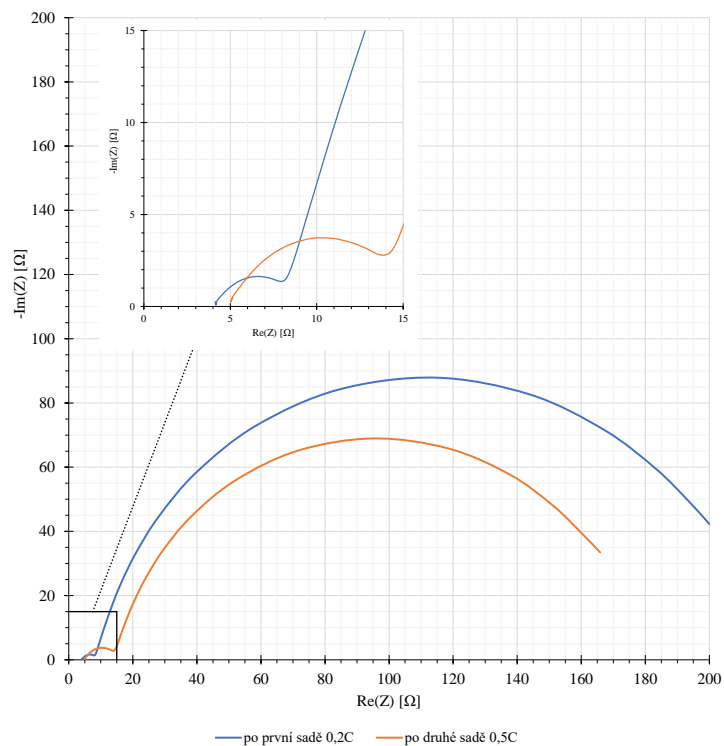


Obrázek 10.34 Průběh EIS po sestavení článku a průběhy EIS pro první sadu 0,2C po 10 cyklech pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.

Na obrázku 10.35 jsou zobrazeny průběhy EIS ostatních proudových sad. Z naměřených výsledků je patrné, že se při větších nabíjecích a vybíjecí proudech první půlkružnice zvětšuje, avšak druhá se mírně zmenšuje. Výjimku tvoří proud 2C, který má největší první i druhou půlkružnici a narušuje tak závislost velikosti půlkružnic na nastaveném proudu. Hodnota odporu elektrolytu byla na počátku cyklování 4,14 Ω a během cyklování dosáhla hodnot až 5,28 Ω a to právě během 2C sady. Hodnota R_e po 70 cyklech dosahovala hodnot 5,01 Ω , což znamená zvýšení o 0,87 Ω . Tyto výsledky jsou taktéž patrné na obrázku 10.36, kde jsou zobrazeny průběhy EIS po 10 a po 70 cyklech. Z průběhů je patrné, že během cyklování se první půlkružnice sice zvětšila, ale druhá se naopak zmenšila.



Obrázek 10.35 Průběhy EIS pro jednotlivé sady měřené na jejich konci pro vzorek IVS-24:Super P:CMC.



Obrázek 10.36 Průběhy EIS vzorku IVS-24:Super P:CMC po 10 a po 70 cyklech.

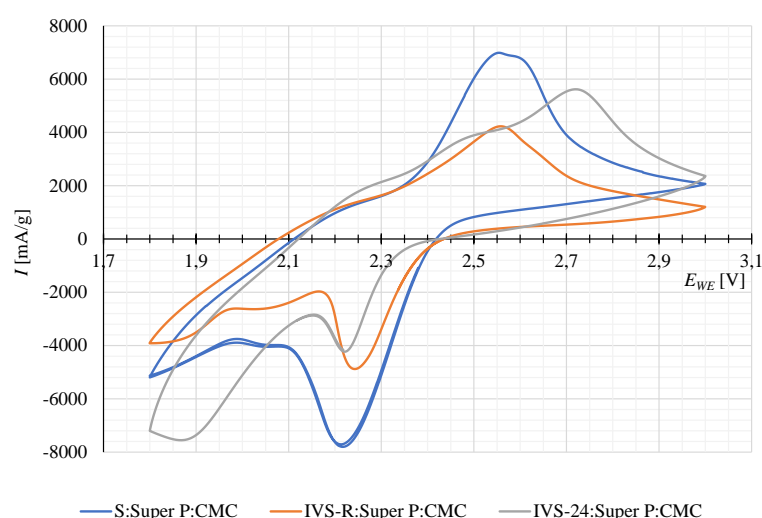
10.5.4 Porovnání výsledku

Následuje porovnání dat a informací ze zkoumaných vzorků. Jedná se tedy o porovnání elektrod S:Super P:CMC, IVS-R:Super P:CMC a IVS-24:Super P:CMC. Všechny vzorky měly stejný poměr vstupních složek 60:30:10 hm. %, byly vyrobeny stejným postupem a byly měřeny na stejných zařízeních za stejných laboratorních podmínek. Zásadním rozdílem však byla hmotnost zkoumaných elektrod, která má významný vliv na jejich vlastnosti. Hmotnosti elektrod jsou uvedené v tabulce 10.12 společně s hmotností proudového kolektoru (hliníkové fólie) a hmotností aktivního materiálu, což odpovídá množství síry obsažené v elektrodě.

Tabulka 10.10 Hmotnosti porovnávaných elektrod a hmotnost jejich aktivního materiálu.

vzorek	celková hmotnost elektrody [mg]	hmotnost proudového kolektoru [mg]	hmotnost aktivního materiálu [mg]
S:Super P:CMC	16,8	13,6	1,92
IVS-R:Super P:CMC	20,7		2,98
IVS-24:Super P:CMC	15,6		0,84

Na obrázku 10.37 jsou vynesena data z posledních cyklů CV jednotlivých vzorků. Z těch je patrné, že vzorek s elementární sírou a vzorek s IVS-R jsou v některých místech velmi podobné, tvarově se liší jen málo a potenciály jejich vrcholů jsou blízko sebe. Naopak vzorek s IVS-24 se výrazněji liší tvarem a jeho nabíjecí vrchol se nachází na jiném potenciálu, než vrcholy ostatních vzorků. U vzorku s IVS-24 je první vybíjecí vrchol také podstatně markantnější, zatímco u vzorků s elementární sírou a IVS-R je první vybíjecí vrchol spíše menší v porovnání s druhým vybíjecím vrcholem.



Obrázek 10.37 Porovnání voltamogramů zkoumaných vzorků.

Na obrázku 10.38 lze vidět porovnání výsledků galvanostatického cyklování pro jednotlivé vzorky. V první sadě 0,2C lze pozorovat rozdíl mezi elektrodou z elementární síry a elektrodami vyrobených z IVS. Tyto elektrody již od začátku postupně ztrácely svoji kapacitu, zatímco kapacita elektrody s elementární sírou se po formování držela na stabilních 740 mAh/g, což byla také největší naměřená kapacita. Elektroda s IVS-R dosahovala v první sadě 0,2C kapacity průměrně 630 mAh/g. Nejhůře se již od začátku měření projevovala elektroda s IVS-24. Ta měla sice ze začátku větší kapacitu, než elektroda s elementární sírou, ale tato kapacita rychle klesala a na konci sady byla kapacita menší, než u elektrody s IVS-R.

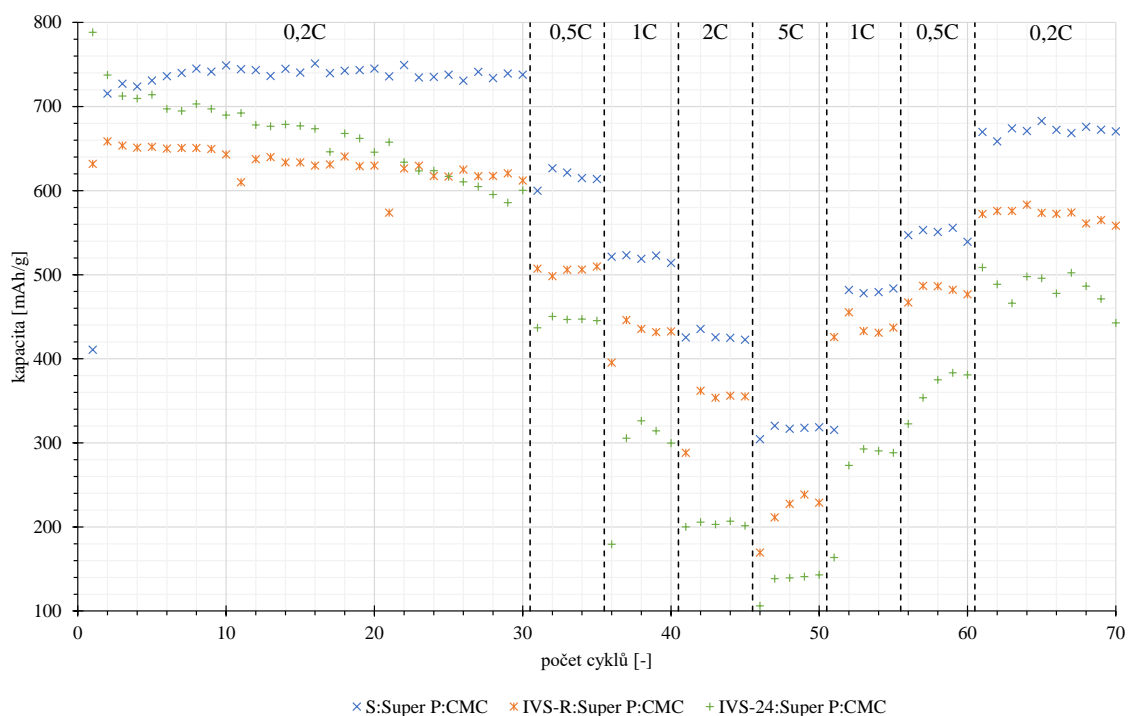
Po úvodních 30 cyklech tak bylo možné určit, že nejlepších výsledků kapacity dosahovala elektroda s elementární sírou, která zůstala během další 40 cyklů nepřekonána a během jednotlivých sad měření dosahovala vždy nejvyšší kapacity. Druhé největší kapacity v průběhu cyklování dosahovala elektroda s IVS-R a nejhorší hodnoty kapacit vykazovala elektroda s IVS-24. Zároveň tato elektroda dosahovala nejméně konzistentních výsledků, což lze demonstrovat zejména na druhé sadě 0,2C, kde lze pozorovat velký rozptyl měřených kapacit.

Podrobněji jsou výsledky kapacit během jednotlivých sad v tabulce 10.12. Společně s kapacitami jsou uvedené i procentuální změny kapacity ke vztažnému cyklu, což je vždy druhý cyklus měření. Z výsledků je patrné, srovnávací elektroda s elementární sírou, ztratila po 70 cyklech ztratila pouze 6,27%, tedy z původní hodnoty kapacity 715,53 mAh/g klesla kapacita na 670,67 mAh/g. Zároveň je však nutné si uvědomit, že procentuální hodnota je vztažena k druhému cyklu, kdy ještě nebyla elektroda zformována. Nejmenší kapacity 318,64 mAh/g dosahovala elektroda během 5C sady, což je 55,47% úbytek oproti vztažnému cyklu.

Elektroda s IVS-R byla o něco horší, protože během 70 cyklů ztratila 15,22% své původní kapacity, která klesla z původní hodnoty 658,60 mAh/g na 558,37 mAh/g. Během sady 5C dosahovala kapacita hodnot 228,86 mAh/g, což představuje úbytek 65,25% oproti vztažnému cyklu.

Poslední zkoumaná elektroda obsahovala IVS-24. Ta již během prvních 30 cyklů ztratila 18,60% své původní kapacity a z původní hodnoty 737,61 mAh/g klesla kapacita na hodnotu 600,44 mAh/g. Během sady 5C pak kapacita dosahovala hodnot 143,14 mAh/g, což představuje ztrátu 80,59% úbytek kapacity oproti původnímu cyklu. Po 70 cyklech byla kapacita 442,75 mAh/g, což znamená 39,97% ztrátu kapacity.

Z výše popsaných hodnot a údajů tedy vyplývá, že elektroda s elementární sírou dosáhla největších kapacit a zároveň vykazuje nejmenší ztrátu v průběhu cyklování. Nejhůře pak dopadla elektroda s IVS-24 a to ve všech směrech. Nutno podotknout, že se hmotnosti elektrod výrazně lišily, což pravděpodobně ovlivnilo vyhodnocení a vzájemné porovnání elektrod. Na základě tohoto měření tedy nelze přímo říci, že by byl některý vzorek IVS špatný, nebo že nemá potenciál pro další výzkum.

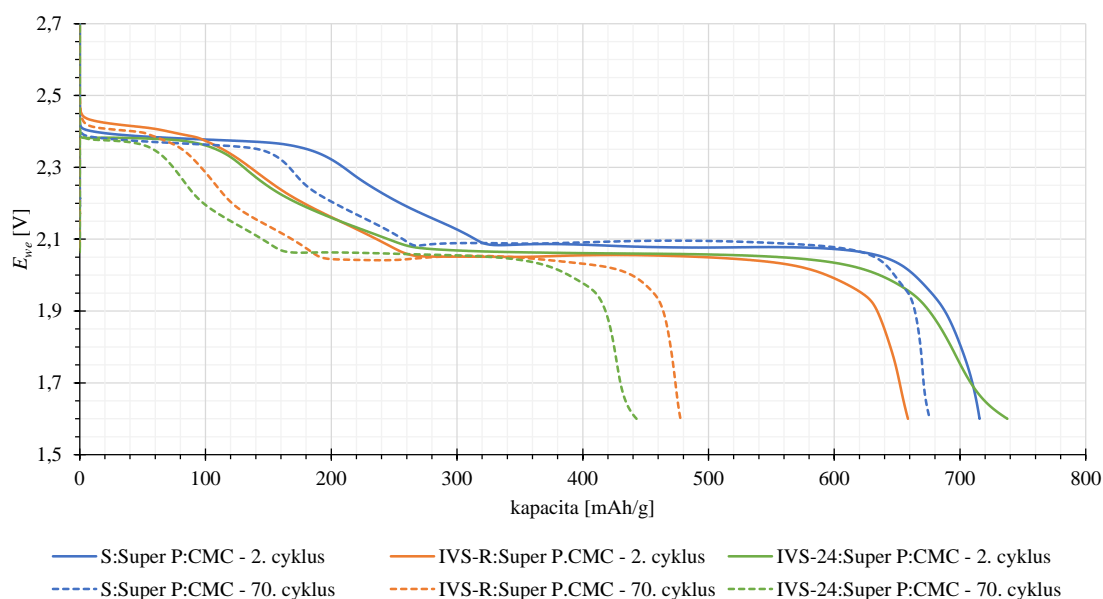


Obrázek 10.38 Porovnání výsledků galvanostatického cyklování zkoumaných vzorků.

Tabulka 10.11 Porovnání kapacit zkoumaných vzorků během cyklování.

		S:Super P:CMC		IVS-R:Super P:CMC		IVS-24:Super P:CMC	
sada [-]	cyklus [-]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [%]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [%]	kapacita [mAh/g]	Δ kapacity [%]
první 0,2C	2.	715,53	vztažný c.	658,60	vztažný c.	737,61	vztažný c.
	30.	738,12	+3,16	612,06	-7,07	600,44	-18,60
první 0,5C	32.	626,83	-12,40	507,21	-22,99	450,38	-38,94
	35.	613,92	-14,20	509,80	-22,59	445,53	-39,60
první 1C	37.	523,25	-26,87	446,17	-32,25	305,65	-58,56
	40.	514,11	-28,15	432,63	-34,31	299,87	-59,35
první 2C	42.	435,60	-39,12	362,15	-45,01	205,89	-72,09
	45.	422,69	-40,93	355,37	-46,04	201,44	-72,69
první 5C	47.	320,53	-55,20	211,37	-67,91	138,57	-81,21
	50.	318,64	-55,47	228,86	-65,25	143,14	-80,59
druhá 1C	52.	481,84	-32,66	425,98	-35,32	273,24	-62,96
	55.	483,67	-32,40	437,23	-33,61	288,31	-60,91
druhá 0,5C	57.	553,27	-22,68	486,84	-26,08	353,86	-52,03
	60.	539,20	-24,64	476,73	-27,61	380,99	-48,35
druhá 0,2C	62.	658,70	-7,94	575,98	-12,54	488,58	-33,76
	70.	670,67	-6,27	558,37	-15,22	442,75	-39,97

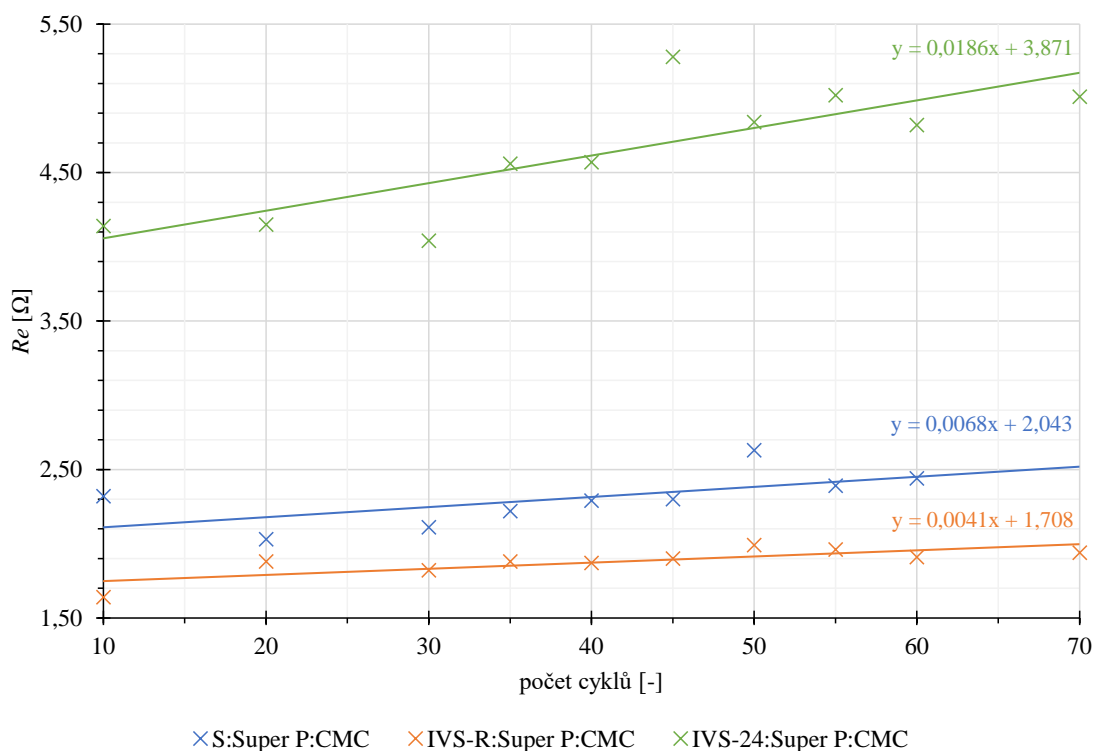
Na obrázku 10.39 jsou zobrazeny průběhy napětí druhého a posledního cyklu pro jednotlivé vzorky. Rozdíly kapacit a jejich hodnoty byly již popsány v předchozím odstavci, proto se nyní zaměříme na hodnoty napětí v průběhu cyklů. Tvarově jsou si křivky velmi podobné a všechny odpovídají předpokládaným průběhům Li-S baterií. V oblasti prvního plata se napětí všech článků pohybovalo v rozmezí 2,35 V až 2,45 V přičemž nejvyšší hodnoty dosahoval vzorek s IVS-R, nejmenší hodnoty dosahoval naopak vzorek s IVS-24. Napětí prvního plata se u všech vzorků po 70 cyklech téměř nezměnilo. Napětí vzorků se u druhého plata pohybovalo v rozmezí 2,03 V až 2,10 V. Největšího napětí zde dosáhl vzorek s elementární sírou. Po 70 cyklech se napětí vzorků v druhém platu téměř nezměnilo.



Obrázek 10.39 Porovnání druhého a posledního vybíjecího cyklu zkoumaných vzorků.

Porovnávání křivek EIS by bylo velmi nepřehledné a prakticky neproveditelné z důvodu rozdílných měřítek. Z toho důvodu byl zkoumán parametr R_e , který představuje odpor elektrolytu. Jeho průběhy jsou zobrazené na obrázku 10.40 a také v tabulce 10.12. Naměřená data jednotlivých vzorků byla proložena přímkami které jsou v obrázku zobrazeny zároveň s jejich rovnicemi. Z průběhu vyplývá, že nejmenší odpor elektrolytu měl vzorek s IVS-R, jehož hodnota se během cyklování změnila z původních 1,64 Ω na 1,94 Ω , což je zároveň nejmenší vzrůst na základě směrnice proložené přímkou. Odpor elektrolytu pro vzorek s elementární sírou dosahoval po 10 cyklech hodnoty 2,32 Ω . Tato hodnota však prudce klesla a při 20 cyklech dosahovala hodnoty 2,03 Ω . Tento prudký pokles mohl být způsoben formováním elektrody. Během dalších cyklů odpor stoupal a při 60 cyklech dosáhl hodnoty 2,44 Ω . Poslední zkoumaný vzorek s IVS-24 dosahoval násobně vyšších (přibližně 3x) hodnot odporu elektrolytu již od začátku měření.

Jeho hodnota začínala na 4,14 Ω a končila na hodnotě 5,01 Ω . Tento vzorek zároveň vykazuje největší nárůst odporu elektrolytu v průběhu cyklování.



Obrázek 10.40 Závislost parametru Re na cyklech pro jednotlivé zkoumané vzorky.

Tabulka 10.12 Závislost odporu elektrolytu (Re) jednotlivých vzorků na cyklech.

cyklus	S	IVS-R	IVS-24
10	2,32	1,64	4,14
20	2,03	1,88	4,15
30	2,11	1,82	4,04
35	2,22	1,88	4,56
40	2,29	1,87	4,57
45	2,30	1,90	5,28
50	2,63	1,99	4,84
55	2,39	1,96	5,02
60	2,44	1,91	4,82
70		1,94	5,01

11. ZÁVĚR

V rámci práce byly zkoumány Li-S baterií, avšak místo klasické elementární síry byla použita inverzně vulkanizovaná síra (IVS) v amorfní formě. Materiál v této podobě může přispět k vyřešení současných problémů Li-S baterií a umožnit tak jejich rozšíření. Doposud dosažené výsledky v této oblasti byly popsány v teoretické části, kde byl představen původní proces inverzní vulkanizace, ale také modernější postup inverzní vulkanizace při nižších teplotách. Zároveň byla diskutována vhodnost různých síťovadel. Na základě této diskuze bylo pro praktickou část zvoleno síťovadlo 1,3-diizopropenylbenzen (DIB). V teoretické části byla taktéž představena Li-S baterie společně s Li-ion baterií, jejichž vlastnosti byly navzájem porovnávány z několika různých aspektů. Taktéž byly popsány charakterizační metody, které byly použity v praktické části.

Vzorky IVS s různým poměrem vstupních prekurzorů (elementární síry a DIBu) byly získány pomocí metody inverzní vulkanizace, jejíž proces byl během práce zkoumán a optimalizován. V práci byly prezentovány dva odlišné postupy výroby IVS, které se liší především časem, po který byly vzorky udržované v tekutém stavu při vulkanizační teplotě. Pro vzorky IVS-R platí, že se tento čas pohyboval kolem 20 minut, zatímco pro vzorky s označením IVS-24 byl tento čas 24 hodin. Pomocí obou metod bylo možné syntetizovat vzorky s obsahem síry 70, 60 a 50 hm. %.

Vlastnosti vzorků IVS byly zkoumány pomocí rentgenové difrakce (XRD) a Ramanovy spektroskopie. Metodou XRD byla ověřena amorfní struktura a zároveň byla vyloučena přítomnost krystalické síry. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla poprvé prezentována možnost semi-quantitativní analýzy, tedy možnost určení množství poměrů vstupních prekurzorů u vzorků IVS-R. Na základě tohoto zjištění lze z referenčních vzorků sestavit kalibrační křivku a určit tak obsah DIBu v neznámých vzorcích IVS-R nebo jejich derivátech.

Vzorky IVS byly poté podrobeny zkoušce rozpustnosti v běžných procesních rozpouštědlech. Během těchto experimentů bylo zjištěno, že vzorky IVS-R i IVS-24 se dobře rozpouští v methylypyrrolidonu (NMP) a také v dimethylformamidu (DMF). Naopak v ethylacetátu se vzorky téměř nerozpouštěly a odolávaly pravděpodobně díky nerozpustné vrstvě, která se na jejich povrchu vytvořila. IVS-24 se poté dobře rozpouštěla také v dimethylsulfoxidu (DMSO) avšak vzorky IVS-R se v DMSO rozpouštěly velmi pomalu. V souvislosti s tímto zjištěním byla také pozorována a popsána závislost rozpustnosti IVS-R na poměru vstupních prekurzorů. Bylo zjištěno, že vzorky IVS-R s menším obsahem DIBu se v DMSO rozpouštějí podstatně pomaleji, než vzorky s vyšším obsahem DIBu. Později byla detailněji zkoumána rozpustnost vzorků IVS v NMP za pokojové teploty a také za teploty 70 °C.

Na základě provedených testů byly k výrobě elektrod vybrány vzorky IVS-R a IVS-24 s poměrem vstupních prekurzorů S:DIB 70:30 hm. %. Také byla vyrobena elektroda z elementární síry, která sloužila k porovnání dosažených výsledků. V práci byl prezentován postup výroby elektrod, který byl optimalizován právě pro IVS. Tento postup eliminoval tvorbu slepenců a aglomerátů. Jeho vhodnost byla ověřena pomocí snímků z elektronového mikroskopu. Na základě těchto snímků byla dokázána eliminace aglomerátů a zároveň rovnoměrnější distribuce aktivního materiálů do objemu elektrodové pasty. Z elektrod poté byly sestaveny elektrochemické články, které byly dále zkoumány pomocí cyklické voltametrie (CV), elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením (GCPL), během kterého bylo provedeno 70 cyklů při kterých byly nastavovány různé nabíjecí a vybíjecí proudy rozsahu 0,2C až 5C.

Srovnávací elektroda z elementární síry byla připravena v poměru S:Super P:CMC 60:30:10 hm. %. Na začátku měření byla elektroda zkoumána pomocí CV, přičemž se všechny cykly téměř dokonale kryly z čehož lze usoudit, že elektrodový materiál byl stabilní a bylo tak možné přejít k GCPL. Kapacita elektrody dosahovala na začátku cyklování hodnoty 715,53 mAh/g při 0,2C a během 70 cyklů ztratila 6,27 % své původní kapacity.

Další zkoumaná elektroda obsahovala IVS-R s poměrem vstupních prekurzorů (S:DIB 70:30 hm. %). Elektroda měla stejný poměr vstupních složek, jako srovnávací elektroda z elementární síry, tedy IVS-R:Super P:CMC 60:30:10 hm. %. Po provedení CV byla ověřena stabilita elektrodového materiálu a tak bylo provedeno GCPL. Počáteční kapacita elektrody byla 658,60 mA/g při 0,2C, která během 70 cyklů klesla na hodnotu 558,37 mAh/g při 0,2C, což představuje 15,22 % úbytek kapacity.

Poslední elektroda obsahovala IVS-24 s poměrem vstupních prekurzorů (S:DIB 70:30 hm. %). Elektroda měla stejný poměr vstupních složek, jako srovnávací elektroda z elementární síry, tedy IVS-24:Super P:CMC 60:30:10 hm. %. Pomocí CV byla ověřena stabilita elektrodového materiálu. Během 70 cyklů klesla kapacita z původní hodnoty 737,61 mAh/g při 0,2C na hodnotu 442,75 mAh/g při 0,2C, což představuje ztrátu 39,97 % původní kapacity.

Během 70 cyklů GCPL byla také měřena EIS, pomocí které byl zkoumán odpor elektrolytu, který se v případě elektrod s krystalickou sírou a s IVS-R pohyboval kolem hodnot 2 Ω . U elektrody s IVS-24 se však tato hodnota pohybovala kolem 4,5 Ω .

12. LITERATURA

- [1] LIU, Tiefeng, Hualiang HU, Xufen DING et al. 12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020). *Energy Storage Materials* [online]. 2020, **30**, 346-366 [cit. 2020-10-27]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2020.05.023
- [2] GOMEZ, Iñaki, David MECERREYES, J. Alberto BLAZQUEZ et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **329**, 72-78 [cit. 2020-10-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.046
- [3] GOMEZ, Iñaki, David MECERREYES, J. BLAZQUEZ et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **329**, 72-78 [cit. 2020-10-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.046
- [4] GRIEBEL, Jared, Richard GLASS, Kookheon CHAR a Jeffrey PYUN. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progress in Polymer Science* [online]. 2016, **58**, 90-125 [cit. 2020-10-27]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003
- [5] Li-S battery. *Oxis Energy* [online]. [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <https://oxisenergy.com/products/>
- [6] Lithium-based Batteries Information: understanding Lithium-ion. *Battery University* [online]. [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/archive/understanding_lithium_ion
- [7] Global demand of battery raw materials | Statista. *Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies* [online]. 2020 [cit. 2020-10-27]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1099566/global-demand-of-battery-raw-materials/>
- [8] KAZDA, T. *Vybrané partie z obnovitelných zdrojů a ukládání energie: Elektrochemické zdroje pro RAPS*. VUT v Brně, FEKT, 2019.
- [9] Lithiové akumulátory. TICHÝ, Ing. Jiří. *TZB info* [online]. [cit. 2020-11-03]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>

- [10] BENVENISTE, G., H. RALLO, L. CANALS CASALS, A. MERINO a B. AMANTE. Comparison of the state of Lithium-Sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *Journal of Environmental Management* [online]. 2018, **226**, 1-12 [cit. 2020-11-06]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.008
- [11] Lithium-ion battery pack costs worldwide between 2011 and 2020. *Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies* [online]. 2020 [cit. 2020-11-06]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/883118/global-lithium-ion-battery-pack-costs/>
- [12] *Comparing the suitability of Lithium ion, Lithium Sulfur and Lithium air batteries for current and future vehicular applications* [online]. 2016 [cit. 2020-11-06]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/304225985_Comparing_the_suitability_of_Lithium_ion_Lithium_Sulfur_and_Lithium_air_batteries_for_current_and_future_vehicular_applications
- [13] SVOBODA, L. *Příprava a charakterizace sulforizovaných polymerů pro elektrochemické zdroje proudu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=191086. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.
- [14] KHAWAJA, Shahrukh, S. VIJAY KUMAR, Kishore JENA a Saeed ALHASSAN. Flexible sulfur film from inverse vulcanization technique. *Materials Letters* [online]. 2017, **203**, 58-61 [cit. 2020-10-27]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.05.133
- [15] ZHANG, Bowen, Hui GAO, Peiyao YAN, Samuel PETCHER a Tom HASELL. Inverse vulcanization below the melting point of sulfur. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2020, **4**(2), 669-675 [cit. 2020-11-09]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/C9QM00606K
- [16] OMEIR, Meera, Vijay WADI a Saeed ALHASSAN. Inverse vulcanized sulfur–cycloalkene copolymers: Effect of ring size and unsaturation on thermal properties. *Materials Letters* [online]. 2020, **259** [cit. 2020-10-27]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.126887
- [17] *XRD & FTIR/ATR Analysis: X-Ray Diffraction (XRD)* [online]. [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: https://www.mccampbell.com/solids/docs/xrd_content.htm

- [18] ČECH, O. *Elektrodové materiály pro Lithno-Ionové akumulátory* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=111062. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlářiková CSc.
- [19] TATARKOČIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONČÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy* [online]. , 1067-1070 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [20] Ramanova spektroskopie. *Lasery a Optika* [online]. 2014 [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektrálních-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>
- [21] 4-Tertiary Butylcatechol. *DIC Corporation* [online]. [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <https://www.dic-global.com/en/products/alkylphenol/tbc/>
- [22] LOSS, C.F., E.B. AZEVEDO a M. DEZOTTI. Treatment of the butadiene washing stream from a synthetic rubber industry and recovery of p-TBC. *Water Science and Technology* [online]. 2006, **54**(10), 17-21 [cit. 2021-05-30]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2006.885
- [23] 1,3-Diisopropenylbenzene (compound): Raman Spectrum. *PubChem* [online]. [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/77353#section=Raman-Spectra>
- [24] 4-tert-Butylcatechol: Raman Spectrum. *SpectraBase* [online]. 2021 [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://spectrabase.com/spectrum/DLQ5PA2zCR5>
- [25] Sulphur R040135: Powder Diffraction. *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*. [online]. [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://rruff.info/Sulfur/R040135>
- [26] Sulphur R040135: Raman Spectrum. *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*. [online]. [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://rruff.info/Sulfur/R040135>

SEZNAM ZKRATEK

DME	1,2-dimetoxyethan
DIB	1,3-diizopropenylbenzen
DOL	1,3-dioxolan
TBC	4-terc-butylkatechol
CV	Cyklická voltametrie
DEMI	Demineralizovaná (voda)
NaDTC	Diethyldithiokarbaman sodný trihydrát
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzen
LiNO ₃	Dusičnan lithný
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EGDMA	Ethylen glykol dimethylakrylát
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
NaOH	Hydroxid sodný
IVS	Inverzně vulkanizovaná síra
CMC	Karboxymethylcelulóza
LCO	Li-ion baterie s LiCoO ₂ elektrodou
LFP	Li-ion baterie s LiFePO ₄ elektrodou
NCA	Li-ion baterie s LiNiCoAlO ₂ elektrodou
NMC	Li-ion baterie s LiNiMnCoO ₂ elektrodou
LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid
Li-S	Lithium-sírová baterie
Li-ion	Lithno-iontová baterie
NMP	Methylpyrrolidon
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
XRD	Rentgenová difrakce